

THÈSE

présentée à

l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Pierre PALVADEAU

Docteur Ingénieur

en vue de l'obtention du titre de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

SYNTHESE AMMONOTHERMALE
DE QUELQUES NOUVELLES SERIES D'AMIDURES.
ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION X ET I.R.
LIAISON METAL-AZOTE DANS LES AMIDURES.

Soutenue le 19 décembre 1972 devant la Commission d'examen :

MM. J. ROUXEL, président

A. MICHEL

Mme P. HERPIN

M. TOURNOUX

} examinateurs

THÈSE

présentée à

l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Pierre PALVADEAU

Docteur Ingénieur

en vue de l'obtention du titre de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

**SYNTHESE AMMONOTHERMALE
DE QUELQUES NOUVELLES SERIES D'AMIDURES.
ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION X ET I.R.
LIAISON METAL-AZOTE DANS LES AMIDURES.**

Soutenue le 19 décembre 1972 devant la Commission d'examen :

MM. J. ROUXEL, président

A. MICHEL

Mme P. HERPIN

M. TOURNOUX

} examinateurs

1884

1884

1884

1884

1884

1884

1884

1884

1884

1884

1884

1884



1884

1884

1884

1884

1884

A mon Maître,

Monsieur Jean ROUXEL

Professeur à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

Hommage de ma profonde gratitude.

A mes parents,

A ma femme

Témoignage d'affection.

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie minérale A de l'U.E.R de chimie de Nantes, sous la direction de Monsieur le Professeur ROUXEL.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à notre Maître pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à nos recherches, et pour les judicieux conseils qu'il nous a prodigués.

Monsieur le Professeur MICHEL, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique du C.N.R.S., M. TOURNOUX, Professeur à l'U.E.R de chimie de Nantes, ont bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre jury de thèse. Nous les prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous exprimons notre gratitude à Mme HERPIN pour avoir bien voulu nous accueillir au laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris. Mme HERPIN a accepté de juger notre travail, nous l'en remercions.

Nos remerciements s'adressent également à M. NOVAK, Directeur de recherche au C.N.R.S. pour l'intérêt qu'il a porté à nos études par spectrométrie infrarouge.

Que mes camarades de laboratoire, et plus particulièrement Mme GUEMAS, M. BREC et M. MOLINIE, M. LUCAZEAU du laboratoire de Mlle JOSIEN veuillent bien trouver ici l'expression de notre reconnaissance pour leur fructueuse collaboration.

Nous associons à nos remerciements le personnel technique, particulièrement M. BARBIN qui nous a facilité la réalisation de nombreuses manipulations.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I — PREPARATION de la SERIE des DERIVES TERNAIRES $M_2 Mg(NH_2)_4$	5
I — Mode opératoire	6
II — Analyse des produits obtenus	8
1 — Méthodes de dosage	8
a) alcalins et magnésium	9
b) azote	9
2 — Résultats	11
III — Conclusions	12
CHAPITRE II — PREPARATION D'AMIDOALUMINATES ALCALINO- TERREUX. REACTIONS ACIDO-BASIQUES DANS L'AMMONIAC LIQUIDE	15
I — Obtention d'amidoaluminates alcalinoterreux	15
1 — Cas du calcium	16
2 — Cas du strontium	17
3 — Cas du baryum	17
II — Réactions acidobasiques au sein de l'ammoniac liquide : le ternaire $Cs Mg(NH_2)_3$ et les amido- aluminates $Ca_3 Al_5(NH_2)_{21}$, $Ca_4 Al_7(NH_2)_{29}$ et $Ca Al_2(NH_2)_8, NH_3$	18
1 — Cas du magnésium	18
2 — Cas des amidoaluminates alcalinoterreux	20
CHAPITRE III — CARACTERISATION STRUCTURALE DES DERIVES OBTENUS	25
A — Etude par voie radiocristallographique	25
I — Etude des cristaux de $Na_2 Mg(NH_2)_4$	26
II — Etude des cristaux de $K_2 Mg(NH_2)_4$	28
III — Etude des cristaux de $Rb_2 Mg(NH_2)_4$	28
IV — Etude des cristaux de $Cs_2 Mg(NH_2)_4$	30

V	— Etude des cristaux d'amidoaluminates de calcium	34
1	— Cas de $\text{Ca Al}(\text{NH}_2)_5$	34
2	— Cas de $\text{Ca}_3 \text{Al}_5 (\text{NH}_2)_{21}$	34
3	— Cas de $\text{Ca}_4 \text{Al}_7 (\text{NH}_2)_{29}$	34
4	— Cas de $\text{Ca Al}_2 (\text{NH}_2)_8, \text{NH}_3$	36
VI	— Amidoaluminates de strontium et de baryum	37
B	— Etude par spectrométrie infrarouge	41
I	— Techniques opératoires	42
II	— Région allant de 4000 à 2000 cm^{-1}	42
1	— Etude de $\text{Na}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$	43
2	— Etude de $\text{K}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$	44
3	— Etude de $\text{Rb}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$	45
4	— Etude de $\text{Cs}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$	46
5	— Etude de $\text{Ca Al}(\text{NH}_2)_5$	46
6	— Etude de $\text{Ca}_3 \text{Al}_5 (\text{NH}_2)_{21}$	47
7	— Etude de $\text{Ca}_4 \text{Al}_7 (\text{NH}_2)_{21}$	48
8	— Etude de $\text{Sr Al}_2 (\text{NH}_2)_8$	49
9	— Etude de $\text{Ba Al}_2 (\text{NH}_2)_8$	49
III	— Région allant de 2000 à 200 cm^{-1}	51
1	— Vibrations de déformation du groupement NH_2^-	51
2	— Vibrations du squelette	52
IV	— Conclusions	52
CHAPITRE IV	— ETUDES STRUCTURALES	55
A	— Structure de $\text{Rb}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$	58
B	— Structure de $\text{K Al}(\text{NH}_2)_4^\alpha$	62
C	— Structure de $\text{K Al}(\text{NH}_2)_4^\beta$	71
D	— Structure de $\text{Cs Al}(\text{NH}_2)_4$	74
E	— Structure de $\text{Ca Al}_2 (\text{NH}_2)_8, \text{NH}_3$	81
	Conclusions : systématique structurale	92
CHAPITRE V	— ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE	95
I	— Dénombrement des bandes actives : méthode de Winston et Halford	95
II	— Attribution des bandes du groupement $(\text{NH}_2)^-$	112
III	— Calcul des constantes de force	113
IV	— Conclusions	121
1	— Commentaires généraux	121
2	— Commentaires particuliers	124

CHAPITRE VI – ETUDE DES DEGRADATIONS THERMIQUES	125
I – Décomposition des phases $M_2 Mg(NH_2)_4$	125
1 – Cas de $Na_2 Mg(NH_2)_4$	126
2 – Cas de $K_2 Mg(NH_2)_4$	126
3 – Cas de $Rb_2 Mg(NH_2)_4$	127
4 – Cas de $Cs_2 Mg(NH_2)_4$	129
II – Dégradations thermiques des amidoaluminates alcalinoterreux	129
1 – Cas de $Ca Al(NH_2)_5$	129
2 – Cas des amidoaluminates de strontium et de baryum $SrAl_2(NH_2)_8$ et $Ba Al_2(NH_2)_8$	130
III – Spectrométrie d'absorption infrarouge	131
CONCLUSION	135
BIBLIOGRAPHIE	139
ANNEXE – Facteurs de structure	141

INTRODUCTION

Il est courant de considérer différemment les composés à liaison métal-azote suivant que l'azote intervient ou non par l'intermédiaire d'un groupement hydrogéné : on distinguera ainsi entre nitrures d'une part, amidures et imidures d'autre part.

Ce schéma simplificateur est en contradiction certaine avec la solution de continuité maintes fois constatée entre amidures, imidures et nitrures. Il a cependant l'avantage de traduire des comportements chimiques et thermiques très différenciés et de rendre compte du fait que les méthodes physico-chimiques d'étude ne sont pas les mêmes.

Les travaux les plus nombreux ont été consacrés ces dernières années aux nitrures, oxynitrures voire halogénonitrures. Le développement considérable de la chimie des éléments de transition n'est pas étranger à cette évolution. Outre les implications d'ordre métallurgique, il est certain que l'intérêt théorique et structural des nitrures d'éléments de transition est considérable.

L'occupation par l'azote des sites octaédriques dans ces dérivés semi-métalliques est en accord avec l'orientation et l'égal peuplement des orbitales p ($T_1 u$). En dépit d'un traitement apparemment simple des

problèmes de symétrie, les théories successives de PAULING (1), HUME-ROTHERY (2) et GOODENOUGH (3) ne rendent qu'incomplètement compte des liaisons présentes. La dernière interprète cependant la limite constatée pour le type structural Na Cl des nitrures MN (3) et propose une explication des propriétés physiques remarquables de diverses séries M_4X de type perovskite de MM. FRUCHART et MICHEL (4).

La chimie des amidures et imidures n'a pas connu un développement comparable. En dehors d'un intérêt physicochimique moins apparent, la raison essentielle de cette disparité réside dans l'instabilité de ces phases et dans les difficultés considérables attachées à leur préparation. A l'exception de ceux qui correspondent à des éléments solubles dans l'ammoniac liquide, les amidures métalliques dérivent en effet, le plus souvent, de complexes et délicates réactions d'ammolyse, à basse température ou sous pression d'ammoniac.

La synthèse d'amidures métalliques peut cependant constituer une nouvelle possibilité d'augmenter notre connaissance de la liaison métal-azote. Les indications sur la nature de cette liaison dérivent alors d'études menées par spectrométrie infrarouge. Les renseignements obtenus concernent soit les vibrations métal-azote, soit les vibrations azote-hydrogène des groupements NH^{--} , NH_2^- ou NH_3 . Les vibrations métal-azote, qui se produisent aux basses fréquences, conduisent directement à des indications précieuses sur la liaison métal-azote, à la condition que la distance M-N soit connue. Les diverses vibrations N-H sont, quant à elles, influencées par la liaison M-N contiguë et de ce fait peuvent aussi renseigner, indirectement toutefois, sur la nature de cette liaison. On peut d'ailleurs faire dériver de ceci des renseignements précieux sur la liaison M-N dans les amidures et imidures fort nombreux dont la structure demeure

inconnue. De tout ceci, il apparaît clairement que la connaissance de la structure cristalline est un préalable à toute étude poussée par spectrométrie infrarouge.

Les divers chapitres de notre travail reflètent ces préoccupations et se placent logiquement dans cet ordre.

Nous nous sommes d'abord attachés à mettre en œuvre une méthode de synthèse simple, rapide et reproductible, permettant l'élaboration d'amidures ternaires. Un travail important a été réalisé dans ce sens par R. BREC (5) pour les amido-aluminates alcalins. Nous avons adapté et transposé la méthode au cas du magnésium en vue d'obtenir sous forme monocristalline la série des amidures doubles magnésium-métaux alcalins. Les nombreux travaux consacrés aux hydroxydes doubles $M Mg(OH)_3$ (6) et $M_2 Mg(OH)_4$ (7), l'existence de chlorures doubles (8) (9) et de fluorures doubles (10) susceptibles de fournir des termes de comparaison aussi bien pour une étude chimique comparative que pour une filiation structurale éventuelle, conféraient un intérêt tout particulier à la préparation et à l'étude chimique et structurale des dérivés du magnésium.

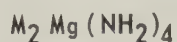
La possibilité de pouvoir se référer à plusieurs séries homologues est un facteur de première importance en spectrométrie infrarouge. Ceci devait nous déterminer à effectuer la synthèse des amidoaluminates alcalinoterreux. Il y avait là un double intérêt : d'une part prolonger les études de Brec sur les dérivés alcalins (11), (12), d'autre part autoriser des comparaisons avec les hydroxoaluminates alcalinoterreux dont l'intérêt est grand et dont la structure demeure le plus souvent inconnue.

La partie cristallographique occupe une place importante dans notre travail. La qualité des renseignements susceptibles d'être fournis par les vibrations métal-azote et azote-hydrogène nous a conduit à préciser au maximum les positions atomiques.

■■■■■■■■

CHAPITRE I

PREPARATION DE LA SERIE DES DERIVES TERNAIRES



La préparation de dérivés ternaires métalliques oxygénés par coprécipitation d'hydroxydes ou dissolution de ces hydroxydes en milieu basique est classique. La mise en œuvre au sein de l'ammoniac liquide de processus parallèles faisant intervenir les amidures métalliques au lieu des hydroxydes doit logiquement mener à des résultats comparables dans le domaine des amidures, imidures, nitrures. Il est certain en effet qu'une approche théorique peut être menée de façon identique dans les deux cas.

Cependant, l'extrême hygroscopicité des phases obtenues dans le cas des amidures ou imidures et surtout les difficultés considérables attachées à toute manipulation dans l'ammoniac liquide rendent difficile et précaire toute transposition directe des méthodes utilisées en milieu aqueux. Le schéma précédent aurait d'ailleurs l'inconvénient de faire jouer un rôle fondamental à l'amidure de magnésium. Or $Mg (NH_2)_2$ est d'obtention difficile. Il résulte de l'ammonolyse de l'iodure $Mg I_2$ ou de $Mg (C_2H_5)_2$ (13), la séparation de $NH_4 I$ formé étant alors très délicate. $Mg (NH_2)_2$ est de surcroît amorphe aux R.X., des échantillons cristallisés n'ont pu être obtenus récemment par JUZA (14) (15) que par la mise en œuvre de pressions très élevées d'ammoniac (2 500 atm.) à 250 ° C.

Nous nous sommes inspirés d'une remarque de FRANKLIN (16) et BERGSTROM (17) sur le comportement de certains métaux vis-à-vis de solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide. Ces auteurs ont signalé en effet une réaction entre le magnésium et les solutions de potassium dans l'ammoniac liquide. Ils obtiennent un produit de formule $Mg(NHK)_2 \cdot 2 NH_3$ pour lequel aucune donnée structurale n'est fournie. Ceci nous a incité à étudier de façon systématique le comportement de magnésium métallique vis-à-vis des solutions de tous les métaux alcalins. Nous devons être amenés à agir sur les conditions expérimentales de manière à favoriser la formation des produits et à obtenir des échantillons bien cristallisés.

I - MODE OPERATOIRE.

Nous avons constaté que les solutions des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide, à l'exception de celles du lithium, attaquent effectivement le magnésium métallique mis en œuvre sous forme de rubans.

Mais pour des réactions effectuées dans l'ammoniac liquide, à des températures inférieures à $-33^\circ C$, la quantité de produit obtenue est très faible. Ceci explique que BERGSTROM, qui opérait dans ces conditions, n'ait pu, dans la majorité des cas, isoler les produits formés. Ceux-ci sont d'ailleurs très mal cristallisés.

Afin d'accélérer le processus réactionnel et de limiter par ailleurs les difficultés inhérentes à toute manipulation dans l'ammoniac liquide, nous avons réalisé des interactions à température ordinaire en opérant en tubes scellés. Nous utilisons à cette fin des tubes pyrex en forme de T permettant d'isoler directement les dérivés sans qu'ils aient été à aucun moment en contact avec l'extérieur (fig. 1).

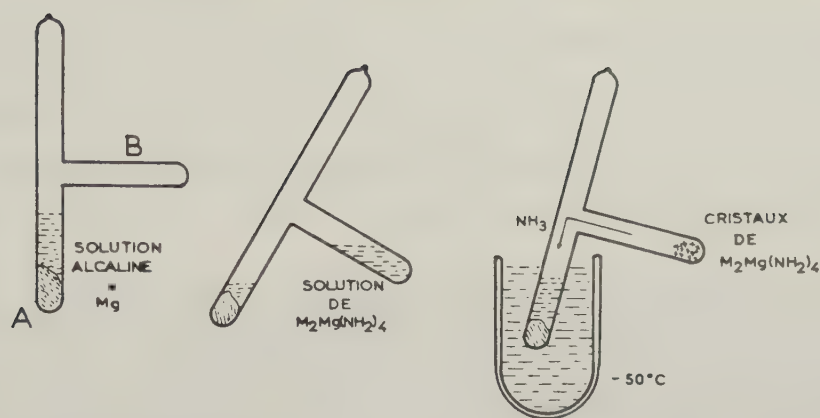


Fig. 1.- Préparation d'amidométallates.

Dans la partie A se produit, à la température ordinaire, l'attaque de magnésium métallique en excès, par la solution d'alcalin dans l'ammoniac liquide. Le magnésium est utilisé en large excès : le rapport atomique Mg/M est égal à trois. Les solutions initialement de teinte bleu sombre sont décolorées d'autant plus rapidement que l'alcalin est moins électropositif (quelques jours dans le cas du sodium, quelques semaines pour le césium). Ceci constitue une différence fondamentale vis-à-vis du processus de formation des amidures alcalins à partir des solutions des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide : l'ordre dans lequel se font les décolorations est alors inverse. Nous reviendrons sur cette remarque en fin de ce chapitre pour tenter d'interpréter le mécanisme réactionnel.

Lorsque la décoloration s'est produite, on fait passer par basculement la solution limpide, dans laquelle baigne un excès de magnésium, de A dans la branche B. Un gradient de température établi alors entre A et B

permet de recondenser l'ammoniac en A. ($B \rightarrow +20^{\circ}\text{C}$, $A \rightarrow -40^{\circ}\text{C}$). Au fur et à mesure de l'évaporation de l'ammoniac, des cristaux translucides se déposent en B. Le scellement de cette branche permet d'isoler les produits formés sans qu'ils aient jamais été en contact avec l'humidité atmosphérique. Cette précaution est capitale en raison de l'extrême hygroscopicité des composés obtenus.

La nécessité d'éviter toute trace d'humidité nous oblige par ailleurs à utiliser de l'ammoniac rigoureusement desséché. A cette fin, avant d'être condensé dans le tube en T, placé en bout d'appareillage (fig.2), le gaz NH_3 traverse un circuit de dessiccation contenant des colonnes à potasse et des pièges à sodium. Le métal alcalin, distillé au préalable, est contenu dans une petite ampoule scellée. Cette ampoule, introduite dans le tube avec le magnésium, avant la condensation d'ammoniac, ne sera brisée qu'après scellement de ce tube.

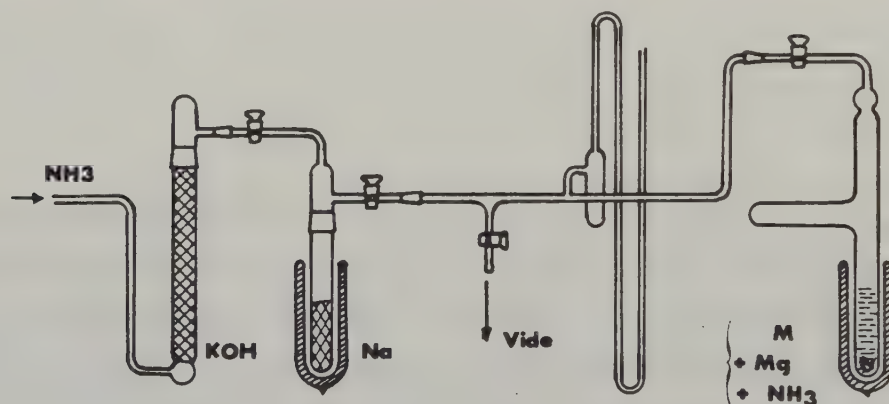


Fig. 2.- Préparation d'ammoniac.

II - ANALYSE DES PRODUITS OBTENUS.

1° - Méthodes de dosage :

Les poudres cristallines recueillies après ouverture des tubes en boîte sèche, sont hygroscopiques et très solubles dans les acides dilués.

a) Alcalins et magnésium :

La mise en solution effectuée sans précautions s'accompagne de projections abondantes. Pour éviter d'éventuelles erreurs liées à ce fait, nous laissons une quantité connue de produit s'hydrolyser lentement au contact de l'humidité atmosphérique ; la poudre peut alors être mise en solution dans l'acide chlorhydrique 5 N sans perte de produit.

L'alcalin et le magnésium sont dosés sur des parties aliquotes de la solution.

— Le magnésium est dosé par complexométrie. La solution à doser est neutralisée par de la soude. On ajoute alors un comprimé tampon indicateur (indicateur mixte, formé de noir Eriochrome T et d'un tampon ammoniacal (18)), puis, après dissolution, 1 ml d'ammoniac aqueux. On titre alors par une solution d'E.D.T.A. 0,01 molaire jusqu'à virage net du rouge au vert.

— Les alcalins sont dosés par spectrophotométrie de flamme. Les solutions étalons doivent contenir la même proportion de magnésium afin de corriger tout effet d'interférence.

Tous les métaux alcalins peuvent ainsi être dosés en utilisant les fenêtres de longueurs d'onde suivantes : $\lambda_{Li} = 670,8 \text{ m}\mu$, $\lambda_{Na} = 589 \text{ m}\mu$, $\lambda_K = 766 \text{ m}\mu$, $\lambda_{Rb} = 780 \text{ m}\mu$ et $\lambda_{Cs} = 852 \text{ m}\mu$. Cette méthode, très sensible, a l'avantage de n'exiger que de faibles quantités de produit.

b) Azote :

La mise en solution doit être conduite avec beaucoup de précautions afin d'éviter toute perte d'ammoniac. A cet effet, une quantité connue de produit à analyser (environ 100 mg) est déposée, en boîte sèche,

dans un tube rôdé (fig. 3 a). Celui-ci est emboîté dans un ro-
dage muni d'un robinet (fig. 3 b). L'ensemble est mis sous vide.

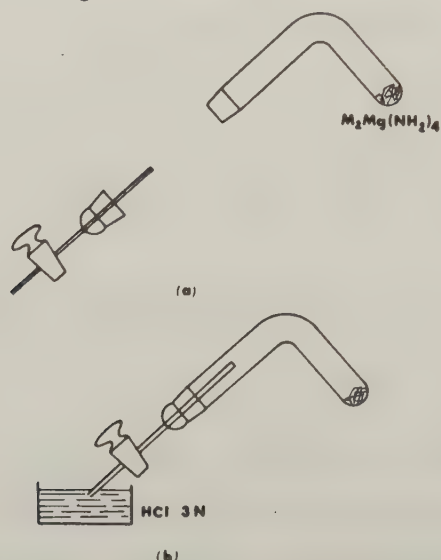


Fig. 3.- Mise en solution des échantillons.

On introduit alors lentement une solution d'acide chlorhydrique 3 N :
les groupes aminés passent au stade de sel d'ammonium. La liqueur ainsi
obtenue est placée dans un ballon ; on y ajoute 30 ml de $Na\ OH\ 10\ N$,
et on chauffe à ébullition : NH_3 se dégage (fig. 4). On recueille
l'ammoniac ainsi libéré dans un excès d'acide chlorhydrique titré.
L'excès d'acide est ensuite dosé par une soude de normalité connue
en présence de l'indicateur de Kjeldall.

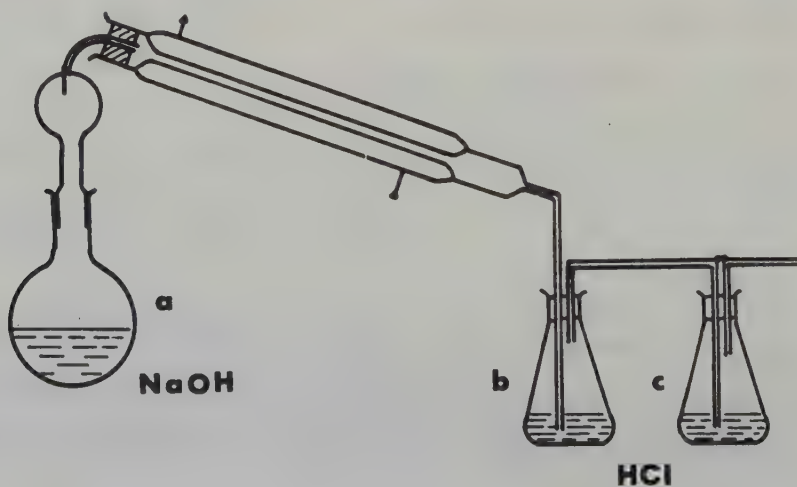


Fig. 4.- Dosage de l'azote.

2° - Résultats :

Les résultats des dosages, indiqués ci-dessous, sont à chaque fois en bon accord avec les valeurs théoriques calculées dans l'hypothèse d'une formule $M_2 Mg (NH_2)_4$.

TABLEAU I

$Na_2 Mg (NH_2)_4$	Na		Mg	N	Na/Mg = 1,99
	Trouvé %	34,20	18,05	41,20	
	Théor. %	34,83	18,10	41,79	
$K_2 Mg (NH_2)_4$	K		Mg	N	K/Mg = 2,01
	Trouvé %	47,05	14,55	33,15	
	Théor. %	46,99	14,46	33,63	
$Rb_2 Mg (NH_2)_4$	Rb		Mg	N	Rb/Mg = 2,06
	Trouvé %	65,90	9,15	21,00	
	Théor. %	65,94	9,37	21,59	
$Cs_2 Mg (NH_2)_4$	Cs		Mg	N	Cs/Mg = 2,10
	Trouvé %	75,55	6,52	15,10	
	Théor. %	75,93	6,60	15,41	

La constance des rapports atomiques alcalins/magnésium pour des concentrations variables en alcalin et en magnésium, et l'analyse radio-cristallographique, excluent la présence d'amidure alcalin. Les spectres X des divers dérivés sont regroupés au chapitre III dans le cadre de leur caractérisation structurale.

Il convient par ailleurs de remarquer que les deux formules équivalentes $M_2 Mg (NH_2)_4$ et $Mg (NH_2)_2, 2 NH_3$ sont à priori également possibles. BERGSTROM proposa d'ailleurs la seconde représentation pour le dérivé potassique qu'il obtint. Afin de préciser la nature des groupements azotés, une étude par spectrométrie infrarouge a été réalisée. Le détail de cette

étude est relaté au chapitre III. A ce stade de notre travail, le résultat essentiel apporté par l'étude infrarouge est la confirmation de la formule $M_2 Mg (NH_2)_4$. Aucune bande attribuable, soit à l'ammoniac, soit au groupement imine, ne se manifeste.

III - CONCLUSION.

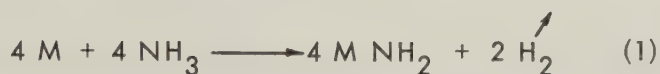
Il est difficile de rendre compte du mécanisme réactionnel responsable de la formation des dérivés $M_2 Mg (NH_2)_4$.

Le fait que les solutions de lithium ne réagissent pas semble toutefois indiquer que l'attaque du magnésium se fait plutôt par une solution d'amidure alcalin que par une solution du métal alcalin.

Dans le cas du lithium, les solutions du métal alcalin dans l'ammoniac liquide sont assez stables : en l'absence de catalyseurs, des solutions de même concentration que celles que nous utilisons, placées dans les mêmes conditions, ne se décolorent en menant aux amidures qu'au bout de plusieurs semaines. L'amidure de lithium est d'ailleurs pratiquement insoluble dans NH_3 liquide.

Au contraire, les solutions de sodium, potassium, rubidium et césium, dans l'ammoniac liquide, se décolorent rapidement (d'autant plus rapidement que l'alcalin est plus électropositif), en menant aux amidures, très solubles. Nous avons alors étudié le comportement de magnésium métallique en présence de solutions d'amidures de sodium, potassium, rubidium, césium, dans l'ammoniac liquide. Nous observons à chaque fois une coloration bleue qui se développe au voisinage du magnésium. Lorsque cette coloration a totalement disparu, la phase liquide est limpide et laisse déposer des cristaux de dérivés $M_2 Mg (NH_2)_4$. Si le ma-

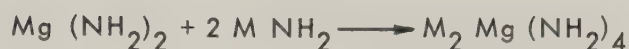
gnésium est utilisé en large excès, l'amidure alcalin a totalement réagi. Nous pensons devoir retenir le schéma réactionnel suivant :



que l'on peut ramener à :



et finalement :



On ne peut isoler l'amidure $Mg (NH_2)_2$ au cours de ce processus. Le maintien de la coloration bleue, dans nos préparations au-delà du temps habituel de stabilité de la solution d'alcalin, s'explique alors par le déroulement de la réaction 2. Cette même réaction rend compte de la coloration bleue qui se développe au voisinage du magnésium immergé dans les solutions d'amidure : l'alcalin régénéré s'ionise dans la solution et les électrons libérés déterminent la coloration.

Nous avons tenté d'obtenir le dérivé du lithium en passant par l'intermédiaire de l'amidure $Mg (NH_2)_2$. Obtenu par ammonolyse de l'iodure $Mg I_2$ et séparation par de nombreux lavages à l'ammoniac liquide de l'iodure d'ammonium formé, $Mg (NH_2)_2$ a été mis en présence de solutions de lithium dans l'ammoniac liquide. Aucune réaction n'a été constatée.

■■■■■■

CHAPITRE II

PREPARATION D'AMIDOALUMINATES ALCALINOTERREUX REACTIONS ACIDO-BASIQUES DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

En remplaçant les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide par des solutions d'alcalinoterreux, nous n'avons constaté aucune réaction avec le magnésium. Des essais réalisés par voie indirecte (amidure de magnésium) se sont également révélés négatifs. Par contre, en mettant en œuvre l'aluminium, il nous a été possible d'obtenir des amidoaluminates alcalinoterreux. La préparation récente des amidoaluminates alcalins par R. BREC (11) conférait un intérêt particulier à l'obtention des dérivés alcalinoterreux. Elle ouvrait la voie à une étude chimique et structurale comparative des divers édifices obtenus dans le cas de l'aluminium et du magnésium.

I - OBTENTION D'AMIDOALUMINATES ALCALINOTERREUX.

La transposition directe de la méthode décrite pour les dérivés du magnésium est possible pour étudier le comportement d'aluminium métallique vis-à-vis des solutions des métaux alcalinoterreux dans l'ammoniac liquide.

Cependant, des différences notables se manifestent par rapport au comportement des solutions d'alcalins vis-à-vis de l'aluminium ou du magnésium.

- Alors que la présence d'amidure alcalin $M NH_2$ n'a jamais été observée aux côtés des amidoaluminates $M Al (NH_2)_4$ ou des ternaires $M_2 Mg (NH_2)_4$, pour le calcium, le strontium et le baryum, au contraire, un dépôt blanc d'amidure alcalinoterreux est présent à chaque fois au fond des tubes réactionnels.

- Les amidoaluminates alcalins ou les ternaires $M_2 Mg (NH_2)_4$, fortement solubles dans l'ammoniac liquide, étaient isolés par recristallisation à partir des solutions correspondantes ; dans les expériences réalisées avec les alcalinoterreux, on observe au contraire la croissance de cristaux translucides sur les copeaux d'aluminium utilisés.

Les cristaux ainsi formés ont été triés à la pince et soumis à l'analyse chimique.

1 - Cas du calcium :

Les cristaux translucides obtenus répondent à la formule $Ca Al (NH_2)_5$. Les résultats des analyses, comparés aux pourcentages théoriques sont en effet les suivants :

	Ca	Al	N
% trouvé	27,20	18,30	47,60
% théorique.....	27,17	19,00	47,00

Le calcium a été dosé par complexométrie selon une méthode analogue à celle utilisée pour le magnésium. La solution acide est neutralisée par de la soude caustique. On y ajoute un comprimé tampon indicateur puis, après dissolution, 1 ml d'ammoniaque. On titre alors par une solution d'E.D.T.A. 0,01 M jusqu'à virage du rouge au vert.

L'aluminium en solution acide est complexé par un excès d'une solution décimolaire d'E.D.T.A. Le pH est ajusté à 5 - 6 par addition d'acétate de sodium : après addition d'orangé de xylénol, l'excès d'E.D.T.A. est dosé par une solution 0,1 molaire de sulfate de zinc jusqu'à virage du jaune au rouge.

2 - Cas du strontium :

Les analyses chimiques effectuées sur des cristaux triés à la pince permettent de leur attribuer la formule $\text{Sr Al}_2 (\text{NH}_2)_8$: les valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs théoriques :

	Sr	Al	N
% trouvé	32,40	19,60	42,00
% théorique	32,50	20,03	41,54

Pour le dosage de l'alcalinoterreux, la solution acide contenant le strontium est neutralisée par de la soude caustique. On ajoute un volume équivalent d'alcool éthylique, 10 ml d'ammoniac aqueux. L'indicateur coloré, utilisé dans ce dosage, est la pourpre de phtaléine. On titre par une solution d'E.D.T.A. 0,01 molaire jusqu'à virage du violet au jaune-vert.

3 - Cas du baryum :

Les cristaux sont également isolés à la pince sur les copeaux d'aluminium. Les résultats des analyses permettent d'attribuer au dérivé du baryum une formule analogue à celle du dérivé du strontium.

Les valeurs expérimentales comparées aux valeurs théoriques calculées dans l'hypothèse d'une formule $\text{Ba Al}_2 (\text{NH}_2)_8$ sont rassemblées dans le tableau suivant :

	Ba	Al	N
% trouvé	42,70	16,75	35,40
% théorique.....	42,90	16,91	35,16

La méthode de dosage employée pour le baryum est en tout point identique à celle indiquée pour le dosage du strontium.

Dans tous les cas, les spectres d'absorption infrarouge confirment la présence des seuls groupements NH_2^- à l'exclusion de NH_3 ou NH^{2-} . Le détail des spectres infrarouge est donné dans le chapitre III en même temps que les diagrammes de diffraction X.

II - REACTIONS ACIDO-BASIQUES AU SEIN DE L'AMMONIAC LIQUIDE : LE TERNAIRE $\text{Cs Mg}(\text{NH}_2)_3$ ET LES AMIDOALUMINATES $\text{Ca}_3\text{Al}_5(\text{NH}_2)_{21}$, $\text{Ca}_4\text{Al}_7(\text{NH}_2)_{29}$ et $\text{Ca Al}_2(\text{NH}_2)_8$, NH_3 .

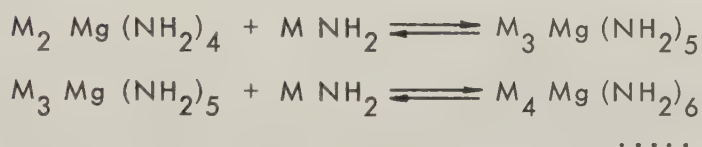
1 - Cas du magnésium :

La formule $\text{M}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ n'est pas la plus simple que l'on pouvait à priori prévoir dans le cadre d'une étude des ternaires Mg-Alcalin-NH_2 . Des produits de la forme $\text{M Mg}(\text{NH}_2)_3$ étaient en principe de formation aussi probable. Les systèmes d'hydroxométallates se singularisent d'ailleurs dans la très grande généralité des cas par la multiplicité des phases qu'on peut y rencontrer. Pour les dérivés hydroxo du magnésium, on connaît ainsi les formes $\text{M}_2 \text{Mg}(\text{OH})_4$ et $\text{M Mg}(\text{OH})_3$ (6) et (7).

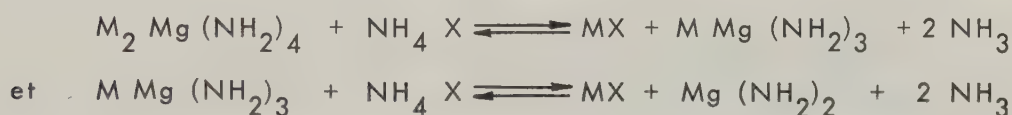
Les conditions d'obtention nous montrent que les dérivés obtenus sont stables en milieu neutre : ils cristallisent en effet à partir de solutions exemptes d'amidure alcalin. Mais on peut prévoir toute une série d'équilibres au sein de l'ammoniac liquide, en fonction de l'acidité ou de la

basicité du milieu. Deux possibilités d'évolution sont à considérer :

— par augmentation de la basicité du milieu, les équilibres successifs suivants sont théoriquement possibles :



— par augmentation de l'acidité, nous pouvons avoir :



Nous avons exploré ces deux possibilités. La première s'est avérée infructueuse. Les dérivés ternaires $M_2 \text{ Mg (NH}_2)_4$ ne mènent pas à des formes plus riches en alcalin, même lorsqu'ils sont mis en présence de solutions saturées en amidure. D'un point de vue structural, ce fait suggère la pratique de la coordinence quatre par le magnésium. Les dérivés $M_2 \text{ Mg (NH}_2)_4$ correspondent vraisemblablement à la présence de tétraèdres $[\text{Mg (NH}_2)_4]^{--}$. L'obtention de phases $M_3 \text{ Mg (NH}_2)_5$ ou $M_4 \text{ Mg (NH}_2)_6$ aurait impliqué l'existence d'octaèdres $[\text{Mg (NH}_2)_6]^{----}$, isolés dans ce dernier dérivé, condensés dans les séries $M_3 \text{ Mg (NH}_2)_5$ et éventuellement dans $M_2 \text{ Mg (NH}_2)_4$. Ce résultat est en accord avec le comportement habituel du magnésium vis-à-vis d'ions de taille équivalente, ou même inférieure à celle de NH_2^- ($r_{\text{NH}_2^-} = 1,71 \text{ \AA}$).

La seconde possibilité d'évolution mène directement à l'amidure $\text{Mg (NH}_2)_2$ dans le cas de $\text{Na}_2 \text{ Mg (NH}_2)_4$, $\text{K}_2 \text{ Mg (NH}_2)_4$, $\text{Rb}_2 \text{ Mg (NH}_2)_4$. Quelles qu'aient été les conditions opératoires, quantité de chlorure d'ammonium

ajoutée, durée des opérations, nous n'avons pu isoler intermédiairement de nouvelles phases. Seul $\text{Cs}_2 \text{Mg} (\text{NH}_2)_4$ manifeste un comportement différent : nous avons pu caractériser de nouveaux cristaux correspondant à la formule $\text{Cs Mg} (\text{NH}_2)_3$ ainsi que l'indiquent les résultats des analyses :

	Cs	Mg	N
% théorique	64,7	11,72	20,5
% expérimental.....	64,2	11,50	20,0

La réaction $\text{Cs}_2 \text{Mg} (\text{NH}_2)_4 + \text{NH}_4 \text{Cl} \longrightarrow \text{Cs Cl} + \text{Cs Mg} (\text{NH}_2)_3 + 2 \text{NH}_3$ se réalise facilement dans l'ammoniac liquide à -36°C . $\text{Cs Mg} (\text{NH}_2)_3$, soluble, est séparé du chlorure de césium qui l'est beaucoup moins.

Le diagramme X de $\text{Cs Mg} (\text{NH}_2)_3$ est donné au chapitre III. Le comportement du magnésium est ici très voisin de celui du zinc pour lequel J. ROUXEL et L. BRISSEAU (19) ont pu caractériser, outre la série $\text{M}_2 \text{Zn} (\text{NH}_2)_4$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), un dérivé $\text{Cs Zn} (\text{NH}_2)_3$.

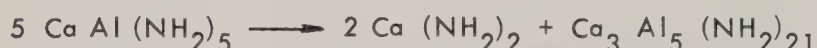
2 - Cas des amidoaluminates alcalinoterreux :

Les formules différentes $\text{Ca Al} (\text{NH}_2)_5$ d'une part, $\text{Sr Al}_2 (\text{NH}_2)_8$ et $\text{Ba Al}_2 (\text{NH}_2)_8$ d'autre part, nous engageaient à faire varier les conditions de préparation.

Les amidoaluminates alcalinoterreux ont tous été obtenus à partir de solutions saturées en amidure. Ils représentent donc les formes les plus riches en métal alcalinoterreux susceptibles d'être obtenues dans nos conditions opératoires.

Par diminution de la basicité des solutions, il ne nous a pas été possible d'obtenir d'autres formes à partir des dérivés du strontium et du baryum. Par contre, dans le cas de $\text{Ca Al (NH}_2)_5$ une évolution a été observée avec apparition de plusieurs nouvelles phases correspondant à des rapports Al/Ca de plus en plus grands.

Les cristaux $\text{Ca Al (NH}_2)_5$ mis dans l'ammoniac liquide, en l'absence d'amidure de calcium, disparaissent avec formation d'amidure et d'une solution. L'évaporation lente de cette solution permet d'obtenir de nouveaux cristaux auxquels l'analyse chimique permet de faire correspondre la formule $\text{Ca}_3 \text{Al}_5 (\text{NH}_2)_{21}$:



Un nouvel appauvrissement en amidure de calcium mène ensuite de la même manière à $\text{Ca}_4 \text{Al}_7 (\text{NH}_2)_{29}$: les cristaux de ce nouvel amido-aluminate, insolubles dans l'ammoniac liquide, se déposent à partir des solutions de $\text{Ca}_3 \text{Al}_5 (\text{NH}_2)_{21}$, réalisées dans l'ammoniac liquide en l'absence d'amidure de calcium.



Il nous est d'ailleurs arrivé fréquemment au cours de diverses séries de manipulation d'obtenir simultanément les deux espèces.

L'addition de quantités calculées de chlorure d'ammonium permet d'observer la même évolution à partir de $\text{Ca Al (NH}_2)_5$:





Les analyses chimiques effectuées sur des cristaux tirés à la pince ont donné les résultats suivants :

– première phase $\text{Ca}_3 \text{ Al}_5 (\text{NH}_2)_{21}$:

	Ca	Al	N
% expérimental	19,80	22,40	48,20
% théorique	20,30	22,84	49,80
rapport Al/Ca 1,66			

– deuxième phase $\text{Ca}_4 \text{ Al}_7 (\text{NH}_2)_{29}$:

	Ca	Al	N
% expérimental.....	19,6	23,30	50,0
% théorique	19,8	23,60	50,7
rapport Al/Ca : 1,755			

Le rapport Al/Ca passe de la valeur 1 aux valeurs 1,66 et 1,75.

Dans les dérivés du strontium et du baryum, le rapport aluminium/alcali-noterreux est égal à deux. Nous avons alors tenté de poursuivre nos réactions acido-basiques malgré des quantités de produit de départ de plus en plus faibles et en dépit de l'ammonolyse générale en amidure de calcium et amidure d'aluminium qui se manifeste lorsque $\text{Ca}_4 \text{ Al}_7 (\text{NH}_2)_{29}$ est laissé dans l'ammoniac liquide en l'absence d'amidure de calcium. Dans plusieurs cas, nous avons pu observer la formation de très faibles quantités de cristaux (un ou deux) très petits d'aspect différent des précédents. Ils correspondent bien à un rapport Al/Ca = 2, mais les pour-

centages d'azote obtenus correspondent à la formulation $\text{CaAl}_2(\text{NH}_2)_8, \text{NH}_3$ et non à $\text{CaAl}_2(\text{NH}_2)_8$.

Les cristaux obtenus dans ce cas se sont avérés de très bonne qualité et ont autorisé une détermination structurale complète (chapitre IV) : cette étude confirmera bien la formulation $\text{CaAl}_2(\text{NH}_2)_8, \text{NH}_3$.

Ces essais de réactions acidobasiques dans l'ammoniac liquide nous ont permis de reconnaître quatre nouvelles espèces : $\text{CsMg}(\text{NH}_2)_3$, $\text{Ca}_3\text{Al}_5(\text{NH}_2)_{21}$, $\text{Ca}_4\text{Al}_7(\text{NH}_2)_{29}$, $\text{CaAl}_2(\text{NH}_2)_8, \text{NH}_3$. En toute logique, une étude rationnelle de tels systèmes ne saurait résulter que de la mise en œuvre des méthodes classiques de la chimie de solution ou de la possibilité de disposer de hautes pressions d'ammoniac.

Seules des mesures de conductivité à basse température dans l'ammoniac liquide, ou sous pression, pourraient en particulier fixer avec précision les domaines d'existence des différentes phases en fonction de la concentration en amidure alcalin ou alcalinoterreux.

■■■■■■■

CHAPITRE III

CARACTERISATION STRUCTURALE DES DERIVES OBTENUS.

A - ETUDE PAR VOIE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

L'utilisation de tubes scellés contenant de l'ammoniac liquide à la température ordinaire, a permis l'obtention dans presque tous les cas de beaux cristaux translucides se prêtant à une étude radiocristallographique. Nous avons réalisé en quelque sorte une synthèse ammono-thermale de monocristaux.

Dans le domaine des amidures métalliques, l'existence de formes allotropiques n'est pas rare. L'amidure $K NH_2$, de symétrie monoclinique, à la température ordinaire, se transforme à $50^\circ C$ en variété cubique de type $Na Cl$ (20), $Rb NH_2$ présente les deux formes isotypes des précédentes, le point de transformation se situant à $40^\circ C$ (21). $Cs NH_2$ existe lui aussi sous deux formes allotropiques avec une symétrie quadratique au-dessous de $30^\circ C$ et une variété de type $Cs Cl$ au-dessus de cette température. Récemment, BOUCLIER et HAGENMULLER (21) ont établi que $Ca (NH_2)_2$ possède en plus de la forme α de type anatase, obtenue par action de l'ammoniac liquide sur le métal à $25^\circ C$, une forme β de type $Na Cl$ lacunaire résultant de la décomposition à $50^\circ C$ de l'ammoniate de calcium $Ca (NH_3)_6$ (21). Cette deuxième forme, métastable à la température ordinaire, redonne la première dès $80^\circ C$. L'étude des

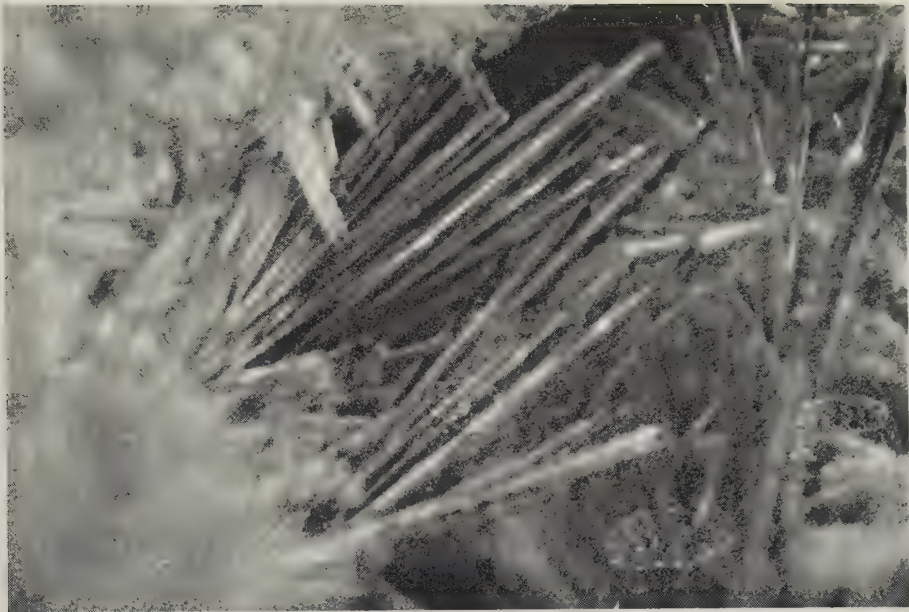
amidoaluminates alcalins $M Al (NH_2)_4$ par R. BREC et J. ROUXEL (7) n'a pas révélé une variété aussi grande de formes cristallines, seul l'amidoaluminate de potassium présente deux types cristallins. Nous avons cependant tenu à étudier le comportement de tous nos dérivés jusqu'à $-160^\circ C$, à l'aide d'une chambre basse température.

I - ETUDE DES CRISTAUX DE $Na_2 Mg (NH_2)_4$.

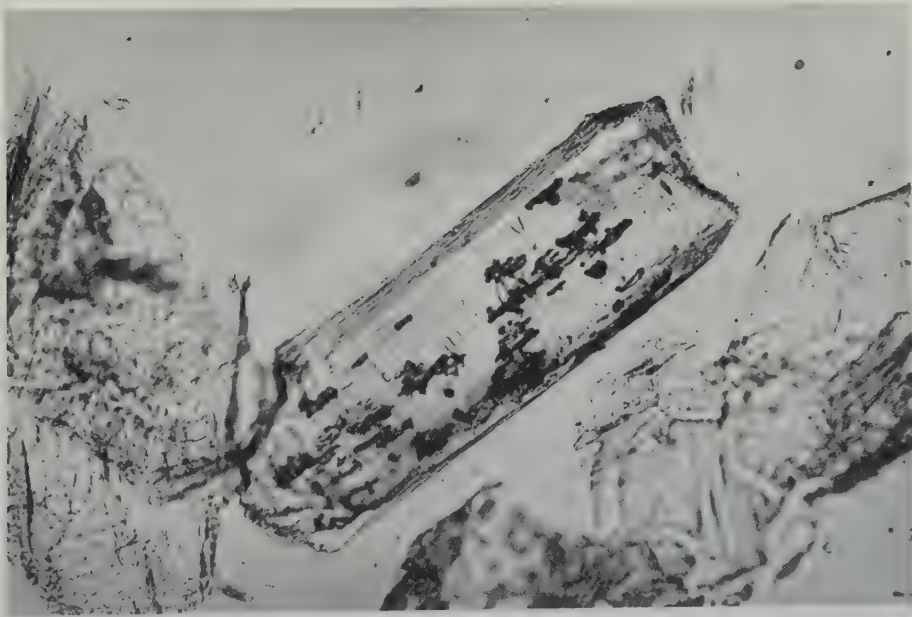
La cristallisation se fait sous la forme de belles "touffes" de très fins cristaux aciculaires (cliché A). Ces petits cristaux translucides, introduits dans des tubes de Lindeman dont on scelle les extrémités, ont été étudiés selon les méthodes de Laue, de Bragg, de Buerger et de Weissenberg. Le rayonnement X était $Cu K\alpha$ pour les diagrammes de Laue, de Bragg et de Weissenberg, $Mo K\alpha$ pour les spectres de précession de Buerger. La reconnaissance des éléments de symétrie a été faite sur des spectres de Laue par transmission. Les diagrammes permettent de caractériser un réseau orthorhombique. Des clichés de Bragg, complétés par des diagrammes effectués à la chambre de précession de Buerger et à la chambre de Weissenberg, permettent alors une détermination complète des paramètres de la maille élémentaire. Après affinage par indexation des spectres de poudre, les valeurs des paramètres a , b , c sont les suivantes :

$$\begin{aligned} a &= 15,68 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 14,12 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 15,78 \pm 0,01 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le tableau II donne le spectre de poudre avec les indexations des différentes distances interréticulaires. L'examen des indices de Miller attribués aux différentes taches permet de reconnaître la règle d'existence suivante : les taches $0\ k\ 0$ n'apparaissent que si $k = 2n$. Ceci caractérise le groupe spatial $P\ 2_1\ 2_1\ 2$.

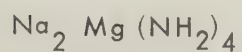


Cliché A - Cristaux de $\text{Na}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ (grossissement $\times 100$)



Cliché B - Cristaux de $\text{K}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ (grossissement $\times 20$)

- TABLEAU II -



$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	l
11,11	11,12	1 0 1	M
8,80	8,75	1 1 1	ttf
7,84	7,84	2 0 0	F
7,06	7,06	0 2 0	f
6,300	6,306	1 1 2	tf
5,230	5,227	3 0 0	TF
4,952	4,960	3 0 1	tf
4,352	4,356	3 0 2	tf
3,803	3,804	4 0 1	tf
3,536	3,530	0 4 0	f
3,098	3,094	1 0 5	ttf
2,931	2,928	2 0 5	f
2,633	2,630	0 0 6	f
2,575	2,578	6 0 1	ttf
2,491	2,491	2 0 6	f
2,346	2,349	3 0 6	f
2,238	2,240	7 0 0	f
2,182	2,184	4 0 6	tf
2,015	2,015	5 0 6	m
1,957	1,960	8 0 0	M
1,829	1,827	7 0 5	f
1,707	1,705	7 0 6	f
1,675	1,670	5 0 8	tf
1,652	1,653	9 0 3	tf
1,565	1,565	6 1 8	tf
1,498	1,502	3 0 10	m
1,480	1,481	7 0 8	f
1,448	1,448	7 2 8	tf
1,402	1,402	11 0 2	tf
1,384	1,383	3 0 11	tf
1,296	} 1,296	} 4 3 11	tf
1,291	} 1,291	} 12 1 1	ttf
1,266	1,266	2 1 14	tf
1,236	} 1,236	} 0 3 12	tf
1,191	} 1,236	} 9 0 9	tf
1,157	} 1,191	} 12 1 4	tf
1,135	} 1,190	} 7 2 11	ttf
	1,158	8 0 11	ttf
	1,135	9 3 10	ttf

La densité, mesurée selon une méthode basée sur la poussée reçue par un fluide et mise au point par P. HAGENMULLER, M. POUCHARD et L. RABARDEL (23), implique la présence de 16 motifs $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ par maille élémentaire. La valeur trouvée est en effet $d_{\text{mes}} = 1,00$, alors que la valeur calculée dans cette hypothèse est 1,02.

II - ETUDE DES CRISTAUX DE $\text{K}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$.

Nous obtenons dans ce cas de belles aiguilles translucides. Les diagrammes de Laue permettent de reconnaître une symétrie orthorhombique. Après affinage sur spectres de poudre, les valeurs des paramètres a , b , c , déduites des diagrammes de Bragg, de Weissenberg, et de précession sont les suivantes :

$$\begin{aligned} a &= 7,01 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 7,45 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 26,01 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned}$$

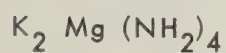
Le tableau III rend compte du diagramme de poudre de $\text{K}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ et des indexations des différentes distances interréticulaires. On observe que les taches $h k 0$ n'apparaissent que pour $k = 2n$, $h 0 l$ pour $l = 2n$, $0 k l$ pour $k + l = 2n$. Ceci permet de reconnaître le groupe spatial Pban .

La densité ($d_{\text{mes}} = 1,60$) correspond à 8 motifs $\text{K}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ par maille élémentaire ($d_{\text{calc}} = 1,62$).

III - ETUDE DES CRISTAUX DE $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$.

Les cristaux de $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ se présentent sous le forme de plaquettes translucides.

— TABLEAU III —



$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	l
7,17	7,16	0 1 1	tf
6,16	6,16	1 0 2	F
5,62	5,64	0 1 3	f
5,02	5,01	1 1 1	m
4,76	4,77	1 0 4	f
4,40	4,40	1 1 3	tf
4,27	4,27	0 1 5	tf
3,510	3,505	2 0 0	f
3,390	3,384	2 0 2	f
3,324	3,329	0 1 7	ttf
3,251	3,252	0 0 8	f
3,189	3,189	1 2 2	tf
3,086	3,076	1 2 3	f
2,938	2,936	1 2 4	m
2,824	2,826	0 2 6	TF
2,729	2,727	2 0 6	F
2,619	2,622	1 2 6	f
2,556	2,552	2 2 0	tf
2,505	2,505	2 2 2	ttf
2,439	2,442	1 0 10	tf
2,384	2,385	2 0 8	f
2,300	2,300	3 0 2	tf
2,203	2,201	2 2 6	tf
2,168	2,168	0 0 12	ttf
2,075	2,073	1 0 12	tf
2,040	2,042	1 2 10	ttf
2,006	2,009	2 2 8	ttf
1,897	1,898	3 0 8	f
1,860	1,862	0 4 0	ttf
1,814	1,812	1 2 12	tf
1,739	1,737	4 0 2	f
1,622	1,626	0 0 16	tf
1,582	1,586	1 0 16	tf
1,538	1,541	4 2 4	ttf
1,464	1,467	0 5 3	tf
1,419	1,415	3 4 4	ttf
1,374	1,371	5 0 4	ttf

La maille est de symétrie pseudo orthorhombique et, après affinage, les paramètres prennent les valeurs :

$$\begin{aligned} a &= 7,32 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 10,86 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 18,62 \pm 0,01 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le tableau IV donne l'indexation du spectre de poudre. Les taches $h k 0$ n'existent que si $h = 2n$, $h 0 l$ si $l = 2n$ et $0 k 0$ si $k = 2n$: ceci correspond au groupe spatial $P 2_1/c$.

La densité ($d_{\text{mes.}} = 2,30$) correspond comme dans le cas précédent à la présence de 8 motifs $Mg_2 Mg (NH_2)_4$ par maille élémentaire ($d_{\text{calc.}} = 2,32$).

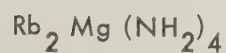
IV - ETUDE DES CRISTAUX DE $Cs_2 Mg (NH_2)_4$.

Les cristaux translucides obtenus, sans forme remarquable, montrent aux diagrammes de Laue une symétrie monoclinique. Un seul plan de symétrie se manifeste en effet. Après affinages sur spectres de poudre, les valeurs des paramètres a , b , c et de l'angle β déduites des diagrammes de précession et de Weissenberg sont les suivantes :

$$\begin{aligned} a &= 6,853 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ b &= 9,35 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 15,78 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \beta &= 120^\circ 20' \pm 15' \end{aligned}$$

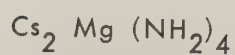
La densité $d_{\text{mes.}} = 3,15$ s'accorde avec la présence de quatre groupements $Cs_2 Mg (NH_2)_4$ par maille élémentaire ($d_{\text{calc.}} = 3,25$). Le spectre Debye-Scherrer de $Cs_2 Mg (NH_2)_4$ est donné dans le tableau V. l'indexation

- TABLEAU IV -



d _{mes.}	d _{calc.}	h k l	l	d _{mes.}	d _{calc.}	h k l	l
9,30	9,31	0 0 2	tf	2,111	2,111	2 1 7	f
5,75	5,75	1 0 2	f	2,046	2,043	0 4 6	tf
5,44	5,43	0 2 0	F	1,963	1,964	2 0 8	tf
5,08	5,08	1 1 2	f	1,887	1,888	3 1 6	ttf
4,656	4,655	0 0 4	m	1,860	1,862	0 0 10	tf
4,250	4,250	1 2 1	f	1,847	1,847	2 2 8	ttf
3,927	3,928	1 0 4	tf	1,805	1,804	1 0 10	tf
3,694	3,694	1 1 4	m	1,776	1,776	2 1 9	ttf
3,660	3,660	2 0 0	tf	1,733	{ 1,734 1,733	{ 4 2 0 2 5 4	ttf
3,556	3,560	1 2 3	f	1,699	1,703	4 0 4	tf
3,406	3,406	2 0 2	M	1,629	1,630	1 1 11	tf
3,189	3,183	1 2 4	ttf	1,601	1,600	2 3 6	tf
3,101	3,103	0 0 6	tf	1,535	1,535	0 4 10	tf
3,029	3,028	2 1 3	ttf	1,503	{ 1,502 1,503	{ 1 4 10 1 1 12	tf
2,879	2,877	2 0 4	F	1,381	1,381	2 2 12	tf
2,760	2,763	1 1 6	tf	1,346	1,347	3 2 11	tf
2,697	2,694	0 2 6	tf	1,302	1,303	0 8 4	tf
2,607	2,606	0 4 2	tf	1,272	{ 1,272 1,272	{ 1 2 14 3 2 12	ttf
2,527	2,528	1 2 6	M	1,249	{ 1,248 1,248	{ 1 4 13 5 2 7	tf
2,362	{ 2,360 2,366	{ 3 0 2 2 0 6	f	1,229	{ 1,227 1,231	{ 3 2 13 3 3 12	tf
2,315	2,327	0 0 8	tf	1,178	1,180	6 0 4	tf
2,269	2,270	1 2 7	ttf				
2,245	2,243	1 3 6	tf				
2,173	2,173	1 1 8	tf				
2,159	2,161	3 0 4	tf				

- TABLEAU V -



$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	l
6,36	6,36	0 0 2	f
5,89	5,89	1 0 0	F
5,53	5,53	1 1 $\bar{1}$	tf
5,24	5,25	0 1 2	M
4,96	4,98	1 1 0	tf
4,27	4,27	1 1 $\bar{3}$	F
3,88	3,87	0 3 1	tf
3,770	3,767	0 2 2	M
3,710	3,704	1 0 $\bar{4}$	f
3,667	3,663	1 2 0	f
3,520	3,516	1 0 2	m
3,354	3,350	1 2 $\bar{3}$	tf
3,182	3,180	0 0 4	tf
3,095	3,094	2 0 $\bar{4}$	F
2,953	2,951	1 0 $\bar{5}$	f
2,756	2,755	1 3 $\bar{1}$	m
2,676	2,676	2 2 $\bar{1}$	tf
2,613	2,614	1 3 $\bar{3}$	tf
2,428	2,431	1 0 $\bar{6}$	f
2,391	2,385	1 3 $\bar{4}$	tf
2,342	2,341	1 0 4	tf
2,272	2,271	1 1 4	tf
2,231	2,228	3 0 $\bar{2}$	f
2,113	2,113	0 0 6	tf
2,047	2,051	2 1 $\bar{7}$	ttf
1,925	1,922	3 1 0	f
1,876	1,873	1 3 4	f
1,777	1,782	1 5 0	m
1,750	1,749	3 0 $\bar{3}$	f
1,705	1,702	1 1 6	tf
1,652	1,651	1 5 2	ttf
1,563	1,568	2 0 5	tf
1,473	1,473	4 0 0	tf
1,382	$\left. \begin{array}{l} 1,383 \\ 1,384 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 3 0 4 \\ 4 0 1 \end{array} \right\}$	ttf
1,367	1,368	1 0 8	ttf
1,148	1,145	6 0 $\bar{7}$	tf
1,123	1,122	5 0 1	tf
1,095	1,090	6 0 $\bar{3}$	ttf
1,047	1,042	1 0 11	ttf

des distances interréticulaires fait apparaître une seule règle d'existence : les taches $h\ 0\ l$ n'existent que si $l = 2n$, ce qui permet de reconnaître les groupes spatiaux $P\ 2/c$ ou Pc .

Dans le tableau VI, nous donnons le diagramme de poudre de $Cs\ Mg\ (NH_2)_3$. Nous n'avons pu obtenir pour ce dérivé de cristaux utilisables en radiocristallographie.

— TABLEAU VI —

$Cs\ Mg\ (NH_2)_3$

$d_{mes.}$	l	$d_{mes.}$	l
9,16	tf	1,863	ttf
6,78	F	1,842	ttf
5,14	M	1,800	f
4,43	tf	1,718	ttf
4,17	TF	1,661	ttf
3,68	M	1,639	ttf
3,39	tf	1,616	f
3,270	m	1,589	ttf
3,167	tf	1,569	ttf
2,942	tf	1,530	f
2,860	F	1,480	f
2,800	tf	1,404	ttf
2,710	F	1,347	ttf
2,642	tf	1,322	f
2,457	tf	1,290	tf
2,360	tf	1,238	tf
2,274	f	1,176	tf
2,230	f	1,157	ttf
2,088	m	1,146	ttf
2,017	m		
1,963	ttf		
1,926	m		

V - ETUDE DES CRISTAUX D'AMIDOALUMINATES DE CALCIUM.

1 - Cas de $\text{Ca Al (NH}_2)_5$:

Les cristaux ont l'aspect de cubes. La maille s'est révélée pseudo-quadratique. Nous avons été conduit à choisir en fait une symétrie monoclinique. Les paramètres ont été affinés par la méthode de Thewlis (24) applicable à la maille pseudo-quadratique et par une méthode de moindres carrés. Les valeurs obtenues sont les mêmes dans les deux cas :

$$\begin{aligned}a &= 6,471 \pm 0,005 \text{ \AA} \\b &= 6,471 \pm 0,005 \text{ \AA} \\c &= 12,244 \pm 0,008 \text{ \AA} \\\beta &= 90^\circ \pm 10'\end{aligned}$$

L'examen des indices de Miller met en évidence la règle d'existence suivante : les taches $h\ 0\ l$ n'existent que si $l = 2n$. Ceci laisse possibles les deux groupes spatiaux PC et P2/C (tableau VII).

2 - Cas de $\text{Ca}_3 \text{ Al}_5 (\text{NH}_2)_{21}$:

Dans ce cas, nous obtenons de très gros cristaux en forme de cubes (3-4 mm) malheureusement ils ne semblent stables que sous pression d'ammoniac. Dès l'ouverture du tube, ils conduisent à une poudre très mal cristallisée ne donnant que quelques raies de diffraction.

3 - Cas de $\text{Ca}_4 \text{ Al}_7 (\text{NH}_2)_{29}$:

Nous n'avons pu obtenir de cristaux de qualité suffisante pour procéder à une étude radiocristallographique complète. Nous donnons

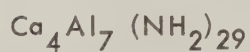
- TABLEAU VII -



$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	l
6,47	6,47	1 0 0	m
6,12	6,12	0 0 2	f
5,72	5,72	1 0 1	F
4,57	4,57	1 1 0	f
4,44	4,44	1 0 2	M
3,45	3,45	1 0 3	m
3,229	3,23	2 0 0	f
3,063	3,061	0 0 4	f
2,864	2,862	2 0 2	f
2,766	2,767	1 0 4	M
2,628	2,620	1 2 2	M
2,530	2,530	2 0 3	f
2,353	2,362	1 2 3	f
2,290	2,290	1 0 5	f
2,150	2,159	3 0 0	f
2,118	2,120	3 0 1	f
2,032	2,036	3 0 2	f
1,901	1,908	3 0 3	tf
1,865	1,864	1 1 6	tf
1,820	1,820	3 1 3	tf
1,792	1,796	2 3 0	tf
1,764	1,764	3 0 4	tf
1,683	1,688	1 0 7	tf
1,615	1,619	4 0 0	tf
1,539	1,539	2 0 7	tf
1,464	1,466	1 4 3	tf
1,358	1,359	3 0 7	tf
1,148	1,150	3 0 9	tf

dans le tableau VIII le spectre Debye-Scherrer de cette phase.

– TABLEAU VIII –



$d_{\text{mes.}}$	l	$d_{\text{mes.}}$	l
6,45	m	2,231	tf
6,15	f	2,019	m
5,68	F	1,929	f
4,55	m	1,868	tf
4,42	tf	1,821	f
4,25	f	1,737	tf
3,640	f	1,669	ttf
3,456	m	1,632	tf
3,129	f	1,571	f
2,851	m	1,518	ttf
2,786	m	1,483	tf
2,608	m	1,439	f
2,537	tf	1,399	f
2,351	M	1,353	f
2,285	f		

4 - Cas de $\text{Ca Al}_2(\text{NH}_2)_8, \text{NH}_3$.

Nous verrons que l'étude structurale complète (chapitre IV) conduit à cette formulation pour la dernière phase calcium-aluminium.

La maille est dans ce cas de symétrie monoclinique, avec comme paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 10,189 \pm 0,009 \text{ \AA} \\ b &= 9,897 \pm 0,011 \text{ \AA} \\ c &= 12,151 \pm 0,012 \text{ \AA} \\ \beta &= 98^\circ 36' \pm 9' \end{aligned}$$

La cellule contient quatre motifs formulaires.

Dans ce cas se manifestent les règles d'existence suivantes :

les taches $h k l$ n'existent que si $h + k + l = 2n$

et les taches $h 0 l$ n'existent que si $l = 2n$. Ceci conduit à un groupe non conventionnel centré $I 2/c$. Le passage à un groupe conventionnel de type C se fait simplement par le changement d'indices :

Les nouveaux indices $H K L$ sont liés aux premiers par les relations :

$$\begin{aligned} H &= h - l \\ K &= k \\ L &= l \end{aligned}$$

ce qui conduit alors aux règles d'existence suivantes :

les taches $H K L$ n'existent que si $H + K = 2n$

$$H 0 L \quad " \quad " \quad H = 2n, L = 2n$$

ceci correspond au groupe spatial $C2/c$.

Le tableau IX donne le spectre Debye-Scherrer de ce dérivé avec son indexation dans le groupe $I2/c$.

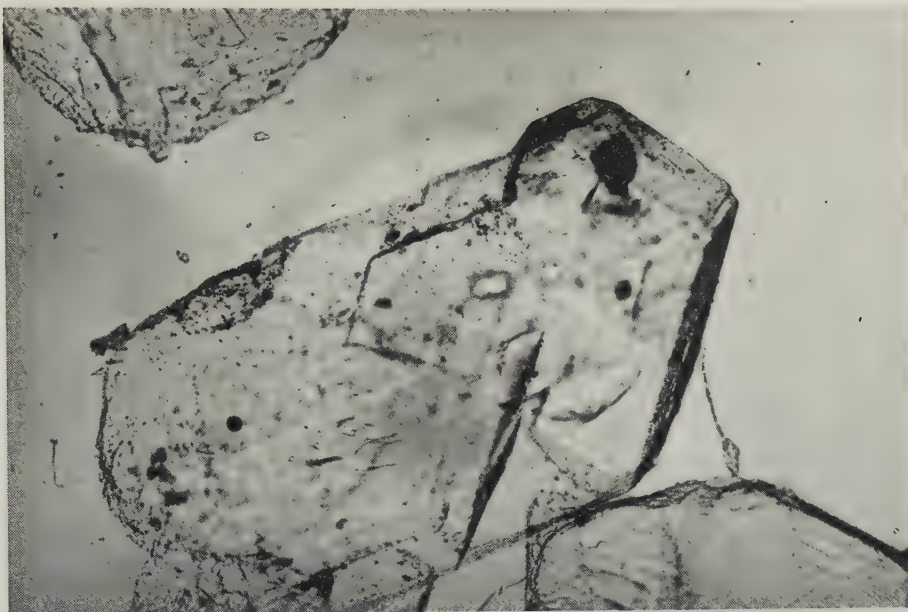
VI - AMIDOALUMINATES DE STRONTIUM ET DE BARYUM.

Les cristaux de l'amidoaluminate $Sr Al_2(NH_2)_8$, en forme de prismes hexagonaux, présentent une symétrie hexagonale. Les paramètres, après affinage, prennent les valeurs :

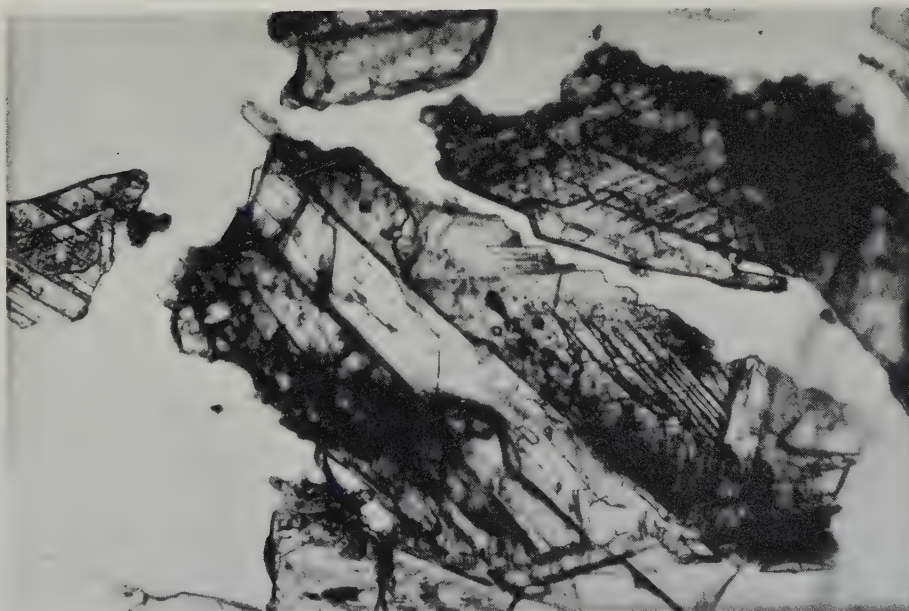
– TABLEAU IX –



$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
7,61	7,64	0 1 1	TF
7,04	7,06	1 1 0	f
6,00	6,00	0 0 2	tf
4,95	4,95	0 2 0	F
4,37	4,36	1 1 2	f
4,17	4,17	2 0 $\bar{2}$	m
4,04	4,04	2 1 1	tf
3,830	3,835	0 2 2	f
3,727	3,730	0 1 3	f
3,610	3,609	2 0 2	f
3,507	3,530	2 2 0	ttf
3,180	3,181	0 3 1	f
3,065	3,075	1 2 $\bar{3}$	ttf
3,010	3,005	0 0 4	ttf
2,912	2,915	2 2 2	f
2,868	2,873	1 1 $\bar{4}$	f
2,761	2,765	2 0 $\bar{4}$	f
2,716	2,720	1 3 2	f
2,649	2,644	2 3 1	tf
2,546	2,546	0 3 3	f
2,472	2,474	0 4 0	f
2,345	2,336	0 1 5	M
2,290	2,287	0 4 2	f
2,212	2,210	4 0 2	M
2,169	2,164	3 2 $\bar{3}$	tf
2,081	2,087	4 0 $\bar{4}$	ttf
1,994	2,003	0 0 6	m
1,937	1,942	0 3 5	tf
1,861	1,851	0 2 $\bar{6}$	ttf
1,847	1,843	2 4 $\bar{4}$	ttf
1,774	1,774	0 5 3	tf
1,647	1,648	4 4 2	ttf
1,587	1,590	0 6 2	f
1,526	1,526	0 6 3	tf
1,442	1,445	0 6 4	ttf
1,329	1,333	0 7 3	tf
1,300	1,297	0 5 7	tf



Cliché C - Cristaux de $\text{Rb}_2 \text{Mg} (\text{NH}_2)_4$ (grossissement $\times 20$)



Cliché D - Cristaux de $\text{Sr Al}_2 (\text{NH}_2)_8$ (grossissement $\times 20$)

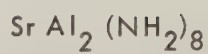
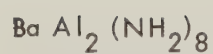
$$\begin{aligned} a &= 17,49 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 28,17 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned}$$

L'examen des clichés montre l'existence de plans de surstructure. Ces plans expliquent les valeurs élevées prises par les paramètres. La maille dérive en fait d'une cellule plus petite de paramètres $a' = \frac{a}{2}$ et $c' = c/3$. La densité mesurée ($d = 2,14$) implique la présence de trois motifs dans la petite cellule, soit 36 pour la maille caractérisant la surstructure ($d_{\text{calc.}} = 2,16$).

Sur les clichés, les taches $0\ 0\ l$ n'existent que si $l = 3n$ et les taches $h\ k\ l$ sont telles que si $h = 2n$ et $k = 2n$, on ait $l = 3n$. $\text{Sr Al}_2(\text{NH}_2)_8$ doit appartenir à l'un des groupes spatiaux suivants : $P6_2$, $P6_4$, $P6_222$, $P6_422$.

Le dérivé $\text{Ba Al}_2(\text{NH}_2)_8$ ne nous a pas donné de cristaux utilisables en radiocristallographie. Nous donnons son spectre aux côtés de celui de $\text{Sr Al}_2(\text{NH}_2)_8$ dans le tableau X.

- TABLEAU X -



d _{mes.} (Å)	I	d _{mes.} (Å)	d _{calc.} (Å)	h k l	I
7,72	f	7,57	7,57	2 0 0	TF
6,577	f	5,90	5,90	2 0 3	TTF
4,691	f	4,74	4,75	3 0 2	tf
4,256	f	4,37	4,37	2 2 0	f
3,897	tf	4,04	4,09	3 0 4	f
3,558	tf	3,74	3,75	3 0 5	tf
3,450	tf	3,511	3,511	4 0 3	f
3,348	tf	3,200	3,200	2 2 6	M
3,102	tf	3,126	3,127	0 0 9	tf
3,025	tf	2,968	2,960	4 0 6	f
2,947	tf	2,880	2,890	2 0 9	tf
2,728	tf	2,730	2,736	4 2 3	M
2,619	tf	2,652	2,660	3 0 9	tf
2,492	tf	2,590	2,590	3 3 5	tf
2,415	tf	2,523	2,523	6 0 0	f
2,336	tf	2,445	2,443	4 2 6	tf
2,199	tf	2,408	2,410	4 0 9	tf
1,961	tf	2,345	2,347	0 0 12	tf
1,924	tf	2,228	2,225	6 0 6	m
1,868	tf	2,184	2,185	4 4 0	m
1,799	tf	2,110	2,111	4 2 9	m
1,741	tf	2,045	2,048	6 2 3	f
1,696	tf	1,979	1,980	4 4 6	tf
1,640	tf	1,918	1,917	6 2 6	tf
1,634	tf	1,880	1,879	0 0 15	tf

B - ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE.

L'étude par spectrométrie infrarouge nous a permis en premier lieu de choisir entre les diverses formules équivalentes possibles, par exemple entre $M_2 Mg (NH_2)_4$ et $Mg (NHM)_2, 2 NH_3$. Mais les renseignements susceptibles d'être obtenus par l'emploi de cette méthode vont infiniment plus loin et sont infiniment plus précis que ces seules données qualitatives. On peut dire que pour des dérivés de ce type, la spectrométrie infrarouge peut être utilisée avec profit en deux circonstances se référant à un degré d'avancement différent du travail :

1) avant la connaissance des structures, elle apporte trois types de renseignements :

- elle permet ainsi que nous l'avons dit, de préciser la formule chimique,
- elle conduit à envisager un certain nombre d'hypothèses, quant à la coordinence de l'élément coordinateur central, s'il en existe un, ici le rôle sera tenu par le magnésium ou l'aluminium,
- elle donne de précieuses indications sur la symétrie des polyèdres de coordination.

Tous ces renseignements sont évidemment très utiles pour les déterminations de structure cristalline et nous ont conduit à rendre compte ici de nos investigations par spectrométrie infrarouge, avant le chapitre IV qui concernera les déterminations structurales par diffraction X.

2) après la connaissance des structures, elle permet d'obtenir un certain nombre d'indications sur la nature de la liaison métal azote. Ceci sera l'objet du chapitre V.

I - TECHNIQUES OPERATOIRES :

Les mesures ont été effectuées à l'aide de spectromètres Perkin-Elmer 521 et 225. Le domaine exploré s'étend de 4000 à 200 cm^{-1} . Les spectres ont été établis à partir de suspensions de nos produits dans le fluorolube ou le nujol. Une cellule étanche permettait d'opérer à l'abri de l'humidité atmosphérique. Les faces étaient en chlorure de sodium pour la région comprise entre 4000 et 800 cm^{-1} , en bromiodure de thallium entre 900 et 300 cm^{-1} et en polythène entre 400 et 200 cm^{-1} .

Pour chaque dérivé, les mesures ont été faites à la température ordinaire et aussi à -180°C à l'aide d'une cellule basse température classique (25).

II - REGION ALLANT DE 4000 à 2000 cm^{-1} .

La reconnaissance de groupements NH_2^+ , NH_2^- ou NH_3 par spectrométrie infrarouge est désormais classique. Elle est aisée car ces trois arrangements atomiques présentent des spectres qui diffèrent par le nombre des bandes d'absorption et par la position de ces bandes dans l'échelle des fréquences. Pour chaque groupement, de nombreux travaux antérieurs ont fixé les caractéristiques du spectre attendu (26) (27) (28) (29).

Pour toutes nos phases, seules se manifestent des bandes attribuables au groupement NH_2^- . Le détail de l'attribution des bandes présentées par les spectres des différents dérivés est relaté ci-dessous et dans le paragraphe suivant, pour le domaine allant de 2000 à 200 cm^{-1} . Rappelons simplement que l'ion NH_2^- , de symétrie C_{2v} , présente normalement trois mouvements vibratoires authentiques ($3n - 6$, n étant le

nombre d'atomes). Deux vibrations sont du type A_1 : il s'agit de ν_1 vibration symétrique de valence que nous noterons ν_s , et de ν_2 vibration de cisaillement que nous noterons δ . La troisième, ν_3 , est de type B_2 , c'est la vibration de valence antisymétrique que nous désignerons par ν_a .

Les bandes d'absorption infrarouge correspondant à ces types de vibration ont été trouvées dans la région allant de 3200 à 3400 cm^{-1} pour ν_a et ν_s et entre 1500 et 1580 cm^{-1} pour δNH_2^- . Dans l'amidure de sodium (26) on les trouve ainsi respectivement à 3256 cm^{-1} pour ν_a , 3206 cm^{-1} pour ν_s et 1529 cm^{-1} pour δNH_2^- .

Il s'agit là des vibrations internes, auxquelles il convient d'ajouter les vibrations externes (vibrations de l'ion NH_2^- dans son ensemble).

1 - Etude de $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$:

Le spectre présente dans la région considérée trois bandes à 3345 , 3288 et 3244 cm^{-1} (tableau XI). Ceci oblige à distinguer entre deux types de groupements NH_2^- . L'écart séparant les deux premières (57 cm^{-1}) permet en effet de les considérer comme les vibrations ν_a et ν_s d'un premier type de groupement NH_2^- que nous noterons (a). L'écart $\nu_a - \nu_s$ dans les amidoaluminates (12), amidozincates (19), amidomanganites (30), préparés au laboratoire, est toujours de l'ordre de 40 à 60 cm^{-1} .

- TABLEAU XI -

$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$	$\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$	$\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$	attribution
3345	3348 } 3325 }	3337 } 3314 }	3301	$\nu_a(\text{NH}_2)_b$
3288	3298 } 3277 }	3283 } 3262 }	3244	$\nu_s(\text{NH}_2)_a$
3244	3224	3248		$\nu_s(\text{NH}_2)_b$
$\text{Ca Al}(\text{NH}_2)_5$	$\text{Ca}_3\text{Al}_5(\text{NH}_2)_{21}$	$\text{Sr Al}_2(\text{NH}_2)_8$	$\text{Ba Al}_2(\text{NH}_2)_8$	
3416 } 3400 }	3390	3395	3395	$\nu_a(\text{NH}_2)_a$
3388 } 3376 }				$\nu_a(\text{NH}_2)_b$
3356 } 3334 }	3330	3330	3325	$\nu_s(\text{NH}_2)_a$
3316 } 3300 }	3260			$\nu_s(\text{NH}_2)_b$

La bande située à 3244 cm^{-1} est due alors à une vibration ν_s d'un autre type de groupement NH_2^- que nous noterons (b) et dont la vibration ν_a doit être considérée comme confondue avec la vibration ν_s du premier groupement. Outre le fait que le nombre de bandes dans cette région doit être pair, cette interprétation est suggérée par l'écart $\nu_a - \nu_s = 44\text{ cm}^{-1}$, tout à fait conforme aux valeurs attendues.

Ce spectre du dérivé du sodium ne permet pas à lui seul de tirer des conclusions définitives. Le choix des possibilités se limite cependant à deux alternatives :

– ou bien la structure contient des tétraèdres $[\text{Mg}(\text{NH}_2)_4]^{--}$ et ceux-ci sont alors obligatoirement distordus afin de rendre compte de la non-équivalence des groupements NH_2^- ,

– ou bien la structure est bâtie sur des octaèdres $[\text{Mg}(\text{NH}_2)_6]^{----}$ mettant en commun quatre de leurs sommets de façon à rendre compte de la formulation $\text{M}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$. Dans ce cas, les deux types de groupements NH_2^- correspondraient aux sommets "libres" et aux sommets partagés des octaèdres.

Sur le spectre, les bandes sont fines et bien résolues, ce qui exclut la présence de liaisons de type hydrogène. Il en sera de même pour tous les dérivés étudiés.

2 - Etude de $\text{K}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$:

On observe cinq bandes à 3348 , 3325 , 3298 , 3277 et 3224 cm^{-1} . L'interprétation oblige à considérer comme dans le cas précédent deux types de groupements (NH_2^-) notés (a) et (b). Chaque type de vibration correspondant au groupement (a) a subi un éclatement par effet de cristal. Les deux premières bandes 3348 et 3325 correspondent alors à l'éclatement

ν_a NH_2^- (a), cependant que les deux suivantes 3298 et 3277 cm^{-1} traduisent les vibrations symétriques de valence correspondantes. Cette interprétation est justifiée par les écarts de fréquence observés : nous trouvons 23 cm^{-1} entre les deux bandes ν_a et 21 cm^{-1} entre les deux bandes ν_s , ceci est de l'ordre de grandeur des écarts habituellement constatés par effet de cristal. Par ailleurs, l'écart moyen $\nu_a - \nu_s$ (50 cm^{-1}) a la valeur habituelle. La bande à 3224 cm^{-1} se réfère à la vibration ν_s du groupement NH_2^- noté (b), la vibration ν_a (b) est confondue avec la fréquence ν_s (a) située à 3277 cm^{-1} . L'écart (53 cm^{-1}) est seul compatible avec cette hypothèse.

Les mêmes conclusions que ci-dessus peuvent être à nouveau formulées : tétraèdres déformés ou octaèdres partageant des sommets.

L'effet de cristal constaté peut être statique, c'est-à-dire traduire un abaissement de symétrie de l'octaèdre $\text{Mg}(\text{NH}_2)_6^{4-}$ par rapport à la symétrie du groupe ponctuel Oh , ou une nouvelle distorsion des tétraèdres $\text{Mg}(\text{NH}_2)_4^-$. L'effet de cristal peut également être un effet de corrélation : il y a huit motifs $\text{K}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ par maille et il est vraisemblable que les ions K^+ distribués entre polyèdres de coordination $\text{Mg}(\text{NH}_2)_4^{2-}$ ou $\text{Mg}(\text{NH}_2)_6^{4-}$ ne sont pas à égale distance des divers ions NH_2^- . Nous noterons enfin que l'effet de cristal sur les fréquences (ν), 21 cm^{-1} à 23 cm^{-1} , est plus marqué que dans le cas des amidoaluminates alcalins (12 cm^{-1}) (12).

3 - Etude de $\text{Rb}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$:

Le spectre est semblable à celui de $\text{K}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ avec cinq bandes à 3337 , 3314 , 3283 , 3262 et 3248 cm^{-1} . L'interprétation est analogue : les deux premières traduisent un éclatement par effet de cristal de la vibration antisymétrique de valence, ν_a , de groupements NH_2^- (a), les deux suivantes correspondent aux vibrations ν_s (a). Nous avons 23 et

21 cm^{-1} pour écart $\delta \nu$ correspondant à cet effet de cristal cependant que l'écart moyen $\nu_a - \nu_s$ vaut 53 cm^{-1} . La fréquence observée à 3248 cm^{-1} correspond à la vibration ν_s de groupements NH_2 (b) dont la bande ν_a est confondue avec la bande ν_s (a) située à 3283 cm^{-1} .

4 - Etude de $\text{Cs}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$:

Le spectre, particulièrement simple, ne comporte que deux bandes situées respectivement à 3301 et 3244 cm^{-1} . Leur attribution aux vibrations ν_a et ν_s NH_2^- d'un seul type de groupement NH_2^- est immédiate ($\nu_a - \nu_s = 57 \text{ cm}^{-1}$).

L'existence d'un seul type de groupements NH_2^- rapproché de la formule en $\text{M}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ implique la présence de tétraèdres réguliers $\text{Mg}(\text{NH}_2)_4^{--}$.

Ce renseignement est capital. L'édifice de $\text{Cs}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ est donc bâti à partir de tétraèdres $\text{Mg}(\text{NH}_2)_4^{--}$ et d'ions Cs^+ . Ceci correspond à la coordinence normalement attendue pour le magnésium dans nos dérivés. Il est vraisemblable que les autres édifices (où l'alcalin est plus petit) correspondent encore à des tétraèdres, ceux-ci étant alors distordus. Enfin, il n'est pas sans intérêt de constater que les édifices les plus symétriques semblent encore une fois correspondre à l'alcalin le plus gros.

5 - Etude de $\text{Ca Al}(\text{NH}_2)_5$:

Le spectre est riche de huit bandes (tableau XI). L'interprétation est cependant aisée : il s'agit de vibrations de deux types de groupements NH_2^- , chacune ayant subi un éclatement par effet de cristal. Les bandes à 3416 et 3400 cm^{-1} correspondent ainsi à l'éclatement de la vibration de valence antisymétrique ν_a de groupements (NH_2) (a). La vibration ν_s se manifeste à 3356 et 3334 cm^{-1} . Les bandes situées à $3388 - 3376$ et $3316 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ correspondent de la même manière à ν_a et ν_s de groupements NH_2 (b).

La reconnaissance de deux types de groupements NH_2 , rapprochée de la formulation en $[\text{Al}(\text{NH}_2)_5]^{--}$ peut s'interpréter en premier lieu en considérant des chaînes d'octaèdres $[\text{Al}(\text{NH}_2)_6]^{---}$, deux sommets étant partagés à chaque fois avec les octaèdres voisins. Groupements NH_2 (a) et groupements NH_2 (b) correspondent alors aux sommets mis en commun et aux sommets non partagés (fig. 5). Une autre interprétation est possible : tétraèdres comme dans les amidoaluminates alcalins (31) avec ions NH_2^- supplémentaires et ions Ca^{++} dans la charpente tridimensionnelle construite sur les tétraèdres.

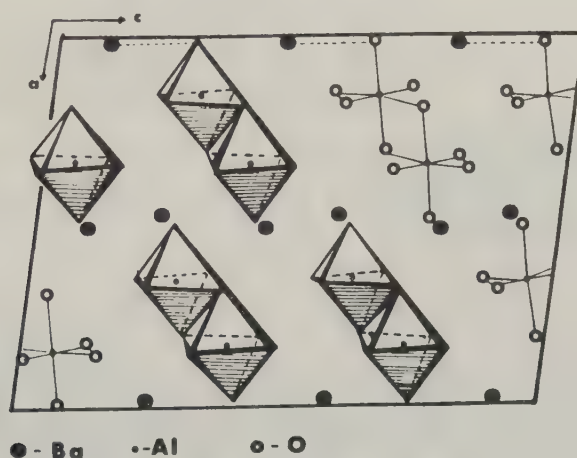


Fig. 5.- $[\text{Ba Al}(\text{OH})_5]_2$

6 - Etude de $\text{Ca}_3 \text{Al}_5 (\text{NH}_2)_{21}$:

Le spectre infrarouge est plus simple. Il ne présente que trois bandes situées respectivement à 3390, 3330 et 3260 cm^{-1} . La première correspond à la vibration de valence ν_a de groupements NH_2 (a). La vibration ν_s (a) correspondante est située à 3330 cm^{-1} . La bande à 3260 cm^{-1} peut alors être attribuée à la vibration ν_s d'un groupement (NH_2) (b) dont la vibration ν_a est confondue avec la vibration ν_s du groupement (a). L'écart entre les bandes (70 cm^{-1}) s'accorde avec cette hypothèse.

Ici encore la structure peut être bâtie sur des octaèdres $\text{Al}(\text{NH}_2)_6$. La figure 6 rend compte de quelques modèles de condensation de polyèdres de coordination susceptibles de rendre compte d'une formulation en $[\text{Al}_5(\text{NH}_2)_{21}]^{8-}$. Un modèle avec tétraèdre et ions Ca^{++} et NH_2^- est également possible.

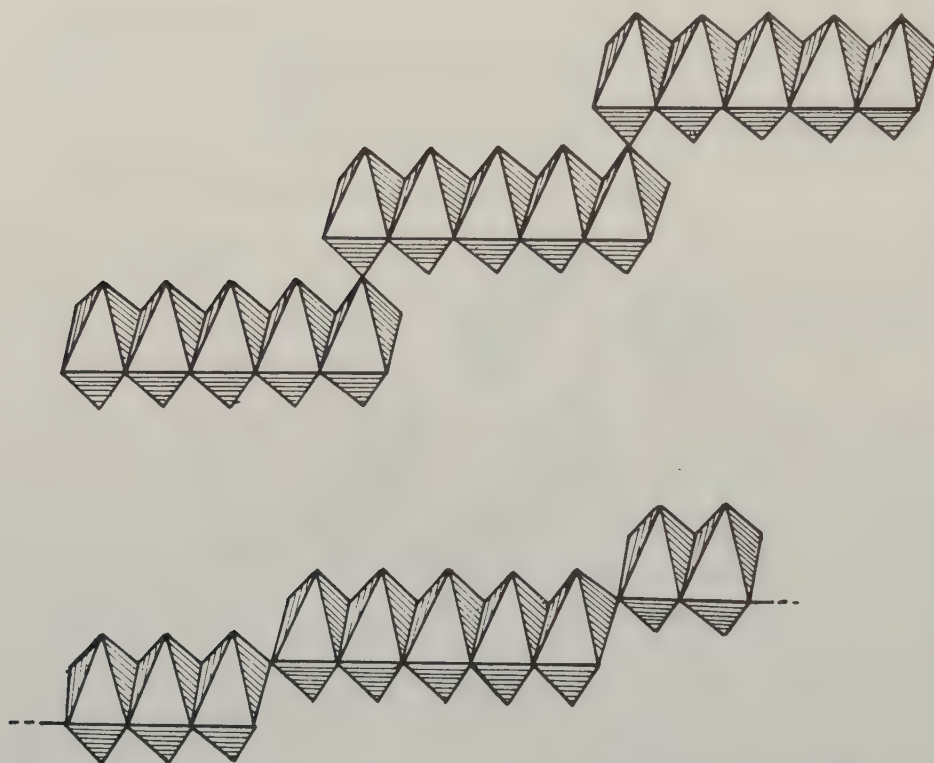


Fig. 6.- Condensations d'octaèdres.

7 - Etude de $\text{Ca}_4\text{Al}_7(\text{NH}_2)_{29}$:

Le spectre, très proche du précédent, suggère un édifice bâti à partir d'éléments structuraux analogues. Une première bande à 3385 cm^{-1} est attribuée à la vibration ν_a de groupements (NH_2) notés (a). La vibration ν_s (a) se manifeste à 3300 cm^{-1} . Une bande à 3230 cm^{-1} correspond à la vibration ν_s de groupements NH_2 (b) d'un deuxième type, la vibration ν_a étant alors confondue avec ν_s (a).

8 - Etude de $\text{Sr Al}_2 (\text{NH}_2)_8$:

Le spectre infrarouge est d'une grande simplicité. Il ne comporte que deux bandes situées respectivement à 3396 et 3330 cm^{-1} . Il s'agit des vibrations ν_a et ν_s d'une seule sorte de groupements NH_2^- . Ceci implique la présence dans la structure de tétraèdres réguliers $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$ et nous devons donc retenir la formulation $\text{Sr}[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]_2$.

Le rapprochement avec l'amidoaluminate de césium $\text{Cs Al}(\text{NH}_2)_4$ est d'autre part évident (12) : $\text{Sr}[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]_2$, dont les diagrammes X témoignaient d'un état de surstructure, ne serait-il pas alors une forme ordonnée d'un édifice du type $\text{Cs Al}(\text{NH}_2)_4$, le strontium occupant de façon régulière un sur deux des sites cationiques réservés au césium entre les tétraèdres $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$? (Tableau X).

9 - Etude de $\text{Ba Al}_2 (\text{NH}_2)_8$:

Le spectre présente la même simplicité et les mêmes conclusions que dans le cas précédent peuvent être avancées : présence de tétraèdres $\text{Al}(\text{NH}_2)_4$ et d'ions Ba^{++} . Les vibrations de valence, antisymétrique et symétrique, du seul type de groupement (NH_2) présent se manifestent par des bandes à 3395 cm^{-1} (ν_a) et 3325 cm^{-1} (ν_s).

La figure 7 montre l'analogie qui existe entre les spectres de $\text{Cs Al}(\text{NH}_2)_4$, $\text{Sr Al}_2 (\text{NH}_2)_8$ et $\text{Ba Al}_2 (\text{NH}_2)_8$.

$\text{Cs Mg}(\text{NH}_2)_3$, $\text{Ca}_4 \text{Al}_7 (\text{NH}_2)_{29}$ et $\text{Ca Al}_2 (\text{NH}_2)_8$, NH_3 obtenus en très petite quantité n'ont pu faire l'objet d'une étude infrarouge.

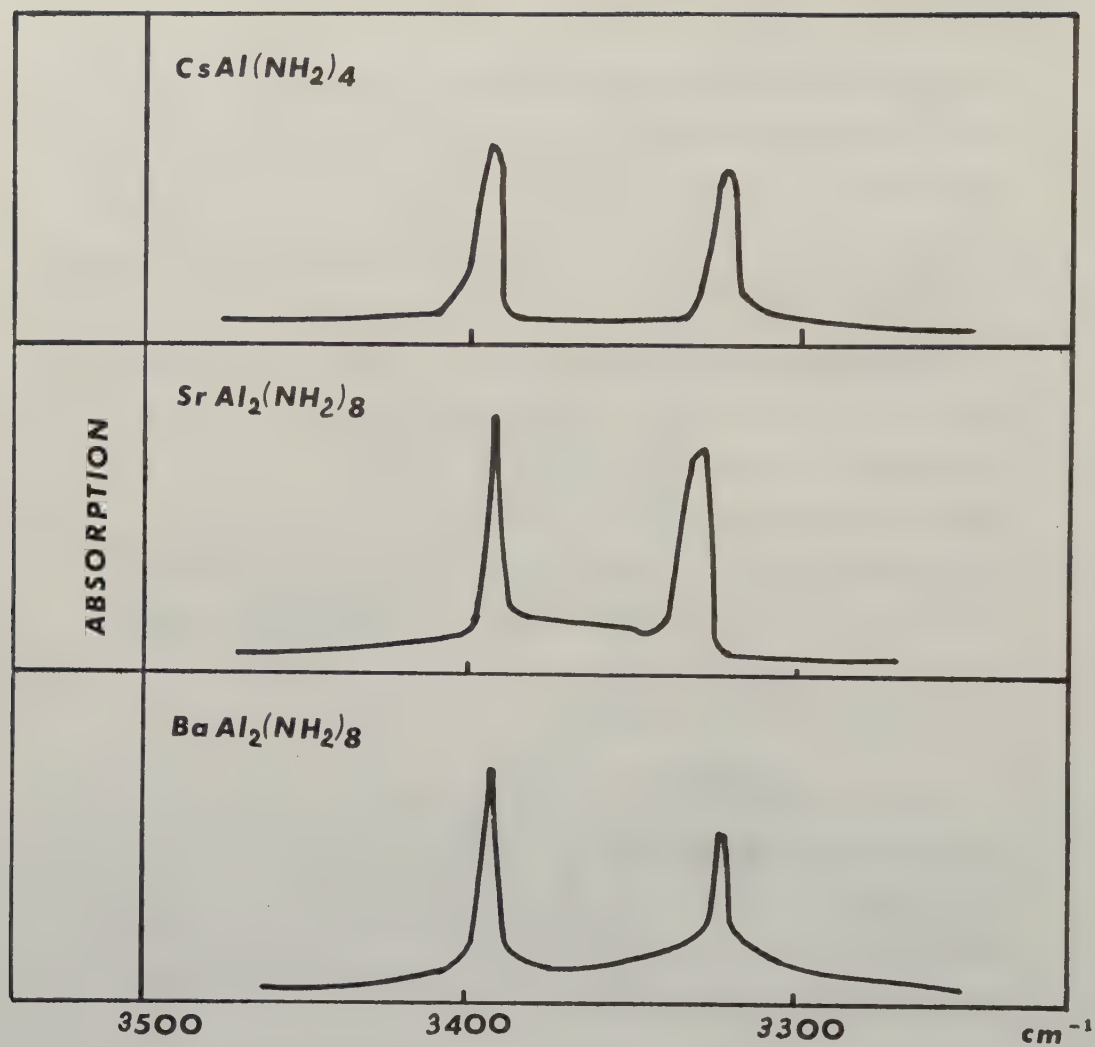


Fig. 7.-

III - REGION ALLANT DE 2000 à 200 cm^{-1} :

Cette région est celle des vibrations de déformation du groupement NH_2^- et aussi celle des vibrations métal-azote, vibrations de squelette qui se produisent aux basses fréquences. Le tableau XII rend compte des bandes d'absorption observées dans ce domaine.

- TABLEAU XII -

$\text{Na}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$	$\text{K}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$	$\text{Rb}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$	$\text{Cs}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$	Attribution
1521	1558 } 1536 }	1552 } 1522 }	1534	$\delta (\text{NH}_2)$
609	622	630	632	$\nu (\text{Mg} - \text{N})$
470	430			$\rho (\text{NH}_2)$
256	247			$\tau (\text{M}^+) ?$
$\text{Ca Al}(\text{NH}_2)_5$	$\text{Ca}_4 \text{Al}_7(\text{NH}_2)_{29}$	$\text{Sr Al}_2(\text{NH}_2)_8$	$\text{Ba Al}_2(\text{NH}_2)_8$	
1550	1560 1150	1540	1520	$\delta (\text{NH}_2)$
750	812	670	700	(NH_2) $\nu (\text{Al} - \text{N})$
	410	530	510 450	$\rho (\text{NH}_2)$

1 - Vibrations de déformation du groupement NH_2^- :

On attend pour chaque groupement NH_2^- une vibration de cisaillement δNH_2^- et trois vibrations de déformation : une torsion τNH_2^- et deux balancements ωNH_2^- et ρNH_2^- .

La vibration δNH_2^- se manifeste par une bande située à 1521 cm^{-1} pour $\text{Na}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$, 1534 cm^{-1} pour $\text{Cs}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$. Pour le dérivé du potassium, on observe deux bandes à 1558 et 1536 cm^{-1} de même que pour $\text{Rb}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ à 1552 et 1522 cm^{-1} : un effet de cristal est responsable de cet éclatement de δNH_2^- .

Dans le cas des amidoaluminates alcalinoterreux δNH_2^- se manifeste à 1550 cm^{-1} pour $\text{Ca Al}(\text{NH}_2)_5$, 1560 pour $\text{Ca}_3 \text{Al}_5(\text{NH}_2)_{21}$, 1560 pour $\text{Ca}_4 \text{Al}_7(\text{NH}_2)_{29}$, 1540 pour $\text{Sr Al}_2(\text{NH}_2)_8$ et 1560 pour $\text{Ba Al}_2(\text{NH}_2)_8$.

2 - Vibrations du squelette :

Dans la région comprise entre 720 et 600 cm^{-1} apparaissent des bandes de faible intensité qui correspondent aux vibrations de valence métal-azote $\nu \text{Mg} - \text{N}$ et $\nu \text{Al} - \text{N}$.

IV - CONCLUSIONS .

L'étude par spectrométrie infrarouge permet d'établir en toute certitude l'existence des seuls groupements azotés NH_2^- . Elle conduit à plusieurs observations d'ordre structural :

- dans les séries $\text{M}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ la structure doit s'envisager sur la base de tétraèdres $\text{Mg}(\text{NH}_2)_4^{--}$. Ces tétraèdres sont réguliers dans le cas du dérivé du césium, ils sont déformés dans tous les autres édifices.

- les amidoaluminates de strontium et de baryum sont également construits sur des tétraèdres $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$. L'état de surstructure observé par diffraction X par rapport à l'amidoaluminate $\text{Cs Al}(\text{NH}_2)_4$, doit alors s'interpréter sur la base d'une occupation ordonnée par le baryum

ou le strontium de un sur deux des sites cationiques réservés au césium dans $\text{Cs Al (NH}_2)_4$.

— dans la série des amidoaluminates de calcium, aucune conclusion précise ne peut être formulée.

— il n'y a pas de liaisons de type hydrogène dans les édifices. Toutes les bandes ν N - H sont fines. On peut donc admettre que les vibrations ν N - H ne sont pas perturbées par des interactions $\text{NH} \dots \text{X}$ et que leur position n'est influencée que par le caractère de la liaison Al - N.

Cette étude par spectrométrie infrarouge signale par ailleurs à notre attention les dérivés pour lesquels une détermination de structure par diffraction X serait susceptible d'apporter un maximum de renseignements pour établir une filiation structurale générale dans ces séries.

|||||||

CHAPITRE IV

ETUDES STRUCTURALES

Structures de $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$, $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4^\alpha$,
 $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4^\beta$, $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$, $\text{CaAl}_2(\text{NH}_2)_8$, NH_3 .

Comme nous l'avons déjà signalé, tous nos dérivés sont extrêmement hygroscopiques. Les cristaux étudiés par radiocristallographie doivent être placés dans des tubes en verre de Lindeman de 0,3 mm de diamètre, scellés sous vide.

Les cristaux de $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{CaAl}_2(\text{NH}_2)_8$, NH_3 ont été étudiés sur un diffractomètre "General Electric" utilisant la radiation Mo K_α . La détermination de la structure a été réalisée à partir de synthèses de Patterson et de Fourier. Les calculs d'affinement ont été effectués sur ordinateur Atlas.

Dans ce cas, nous avons considéré les déviations standard $\sigma(I)$ sur les intensités comme étant égales à

$$\sigma(I) = \left[1 + 2E + (0,031)^2 \right]^{1/2}$$

E étant la valeur du fond continu autour de la réflexion considérée. Seules les réflexions d'intensités $I > 2 \sigma(I)$ ont été prises en considération. Toutes correspondent à un angle de diffraction $2\theta \leq 50^\circ$.

Dans les autres cas, $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$, $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4^\alpha$ et β , nous avons utilisé la méthode photographique des films superposés. Les clichés obtenus sur une chambre de Weissenberg "Nonius" avec la radiation Cu K_α

ont été intégrés par la méthode de Wibenga (32). Un microdensitomètre "Nonius" permet alors la mesure des intensités des taches de diffraction. Ces intensités sont ensuite corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Les structures ont été déterminées à partir des projections de Patterson effectuées, perpendiculairement aux axes cristallographiques, au photosommateur de Von Eller (33) :

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

Nous avons généralement utilisé les projections sur le plan xoz

$$P(u, 0, w) = \frac{1}{s} \sum_h \sum_l |F_{h0l}|^2 \cos 2\pi (hu + lw)$$

Tous les calculs d'affinement sont effectués sur ordinateur IBM 360-50-75 à l'aide du programme de Busing, Martin Levy (34). Les valeurs des facteurs de diffusion sont celles données par les tables de cristallographie (35). Tous les atomes sont affectés de facteurs de température isotropes.

Après un premier cycle de calcul, nous avons réalisé les projections de la densité électronique : c'est la transformée de Fourier des facteurs de structure :

$$\rho(xoz) = \frac{1}{s} \sum_h \sum_l |F_{(h0l)}| \cos 2\pi (hx + lz)$$

A partir d'un facteur de reliabilité suffisamment bas ($R = 0,10$) nous avons pu introduire l'agitation thermique anisotrope. Les facteurs de température prennent alors la forme :

$$\exp(-b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)$$

les coefficients b_{ij} sont donnés par les méthodes classiques d'affinement. Les valeurs nulles dépendant des positions particulières sont déterminées par les règles de Lévy (36).

L'expression précédente peut s'écrire :

$$\exp - \left[2\pi^2 (U_{11} (h \cdot a^*)^2 + (U_{12} + U_{21}) (h a^* \cdot k b^*) + \dots) \right]$$

avec $U_{11} = b_{11} / 2\pi^2 a^{*2}$ et $U_{12} = b_{12} / 4\pi^2 a^* \cdot b^*$

Par référence à des axes orthogonaux standard, le facteur de température anisotrope prend la forme :

$$\exp - \left[2\pi^2 (U_{11}^o \cdot (H_1^o)^2 + (U_{12}^o + U_{21}^o) H_1^o \cdot H_2^o + \dots) \right]$$

ce qui permet d'obtenir les trois valeurs u_1^2, u_2^2, u_3^2 , carrés des déplacements moyens dans les directions des axes principaux et H_1^o, H_2^o, H_3^o cosinus directeurs des directions des axes principaux de l'ellipsoïde.

A - STRUCTURE DE $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$.

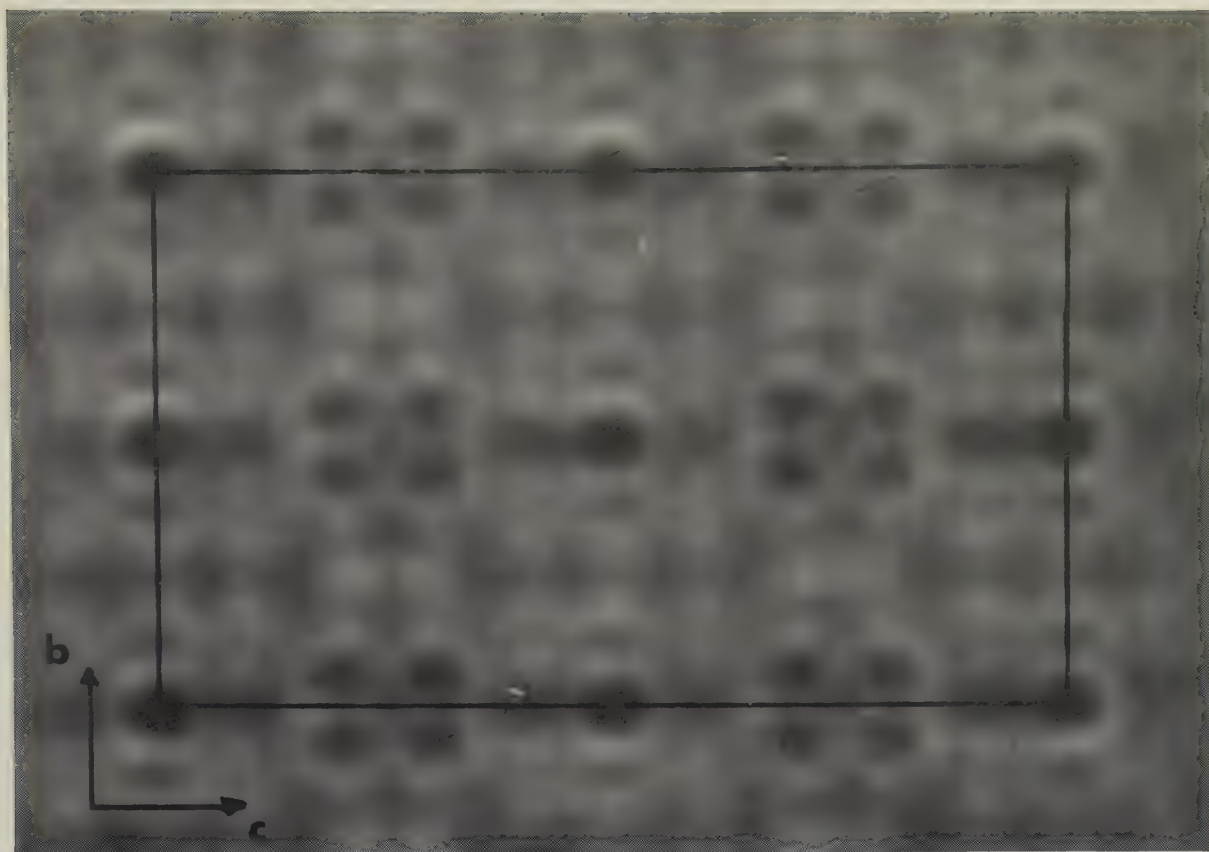
Les conclusions dégagées au chapitre précédent établissent clairement la présence de tétraèdres $\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ dans $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$. Cependant une certaine ambiguïté subsiste pour les trois autres phases $\text{M}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$. Nous avons alors cherché dans les divers échantillons des cristaux propres à permettre une détermination structurale complète : de bons monocristaux ont pu être obtenus dans le cas de $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$.

La maille, de symétrie pseudo-orthorhombique, appartient au groupe spatial $\text{P}2_1/\text{c}$ et contient huit groupements formulaires. L'enregistrement photographique des taches de diffraction des strates $h0l$, $h1l$, $h2l$, $h3l$, $h4l$, $h5l$, $h6l$, a permis de conserver 285 réflexions indépendantes.

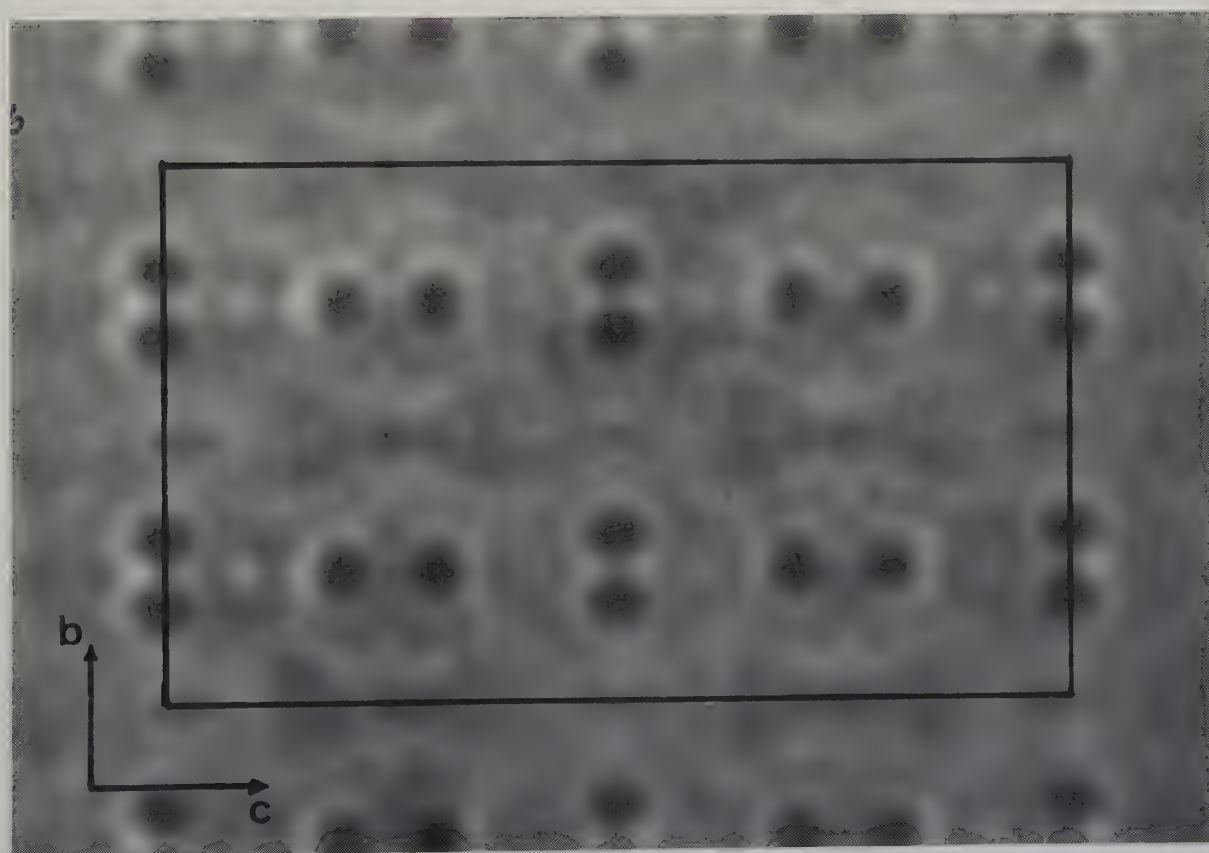
L'étude des projections de Patterson réalisées (cliché $\mathbf{E}$) dans les trois directions, a permis de placer 16 atomes de rubidium, 4 fois en positions générales 4 e (x, y, z) .

Une densité électronique (cliché $\mathbf{F}$) a permis de vérifier cette hypothèse et de placer les atomes de magnésium et d'azote, également en positions générales 4 e. Les atomes sont affectés de facteurs de température isotropes. Le facteur de reliabilité s'abaisse à $R = 0,13$. A ce stade, deux difficultés nous ont empêché de poursuivre l'affinement, d'une part la qualité moyenne du cristal et d'autre part le nombre relativement faible de réflexions, eu égard au nombre élevé d'atomes à placer, ce qui ne permet pas de faire varier tous les paramètres atomiques à la fois. Cependant, les résultats obtenus, distances Mg-N en particulier, sont en bon accord avec ceux qui ont été signalés pour les structures de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ et de LiMgN .

Les paramètres atomiques sont rassemblés ci-dessous (tableau XIII).



Cliché E - $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ - Projection de la fonction de Patterson sur le plan YOZ



Cliché F - $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ - Projection de la densité électronique sur le plan YOZ

- TABLEAU XIII -

Atome	X	Y	Z
Rb ₁	-0,009 (2)	0,260 (6)	0,296 (9)
Rb ₂	0,467 (2)	0,242 (4)	0,697 (2)
Rb ₃	0,240 (8)	0,191 (8)	0,001 (4)
Rb ₄	0,744 (5)	0,321 (8)	-0,000 (4)
Mg ₁	0,109 (4)	0,463 (7)	0,132 (5)
Mg ₂	0,592 (7)	0,052 (7)	0,874 (4)
N ₁	0,026 (3)	0,287 (5)	0,118 (4)
N ₂	0,464 (8)	-0,105 (4)	0,921 (5)
N ₃	0,488 (6)	0,239 (4)	0,874 (2)
N ₄	0,642 (8)	0,070 (6)	0,763 (3)
N ₅	0,066 (6)	0,561 (8)	0,083 (2)
N ₆	0,841 (7)	0,001 (5)	0,923 (4)
N ₇	0,210 (4)	0,411 (6)	0,205 (3)
N ₈	0,21 (1)	0,505 (8)	0,031 (7)

Description de la structure

Cette structure est formée de files d'ions Rb⁺ et de tétraèdres [Mg(NH₂)₄]²⁻ (fig. 8).

Les tétraèdres sont déformés ; le tableau XIV donne les distances Mg - N comparées à celles obtenues pour l'amidure Mg(NH₂)₂ et le nitrure double LiMgN.

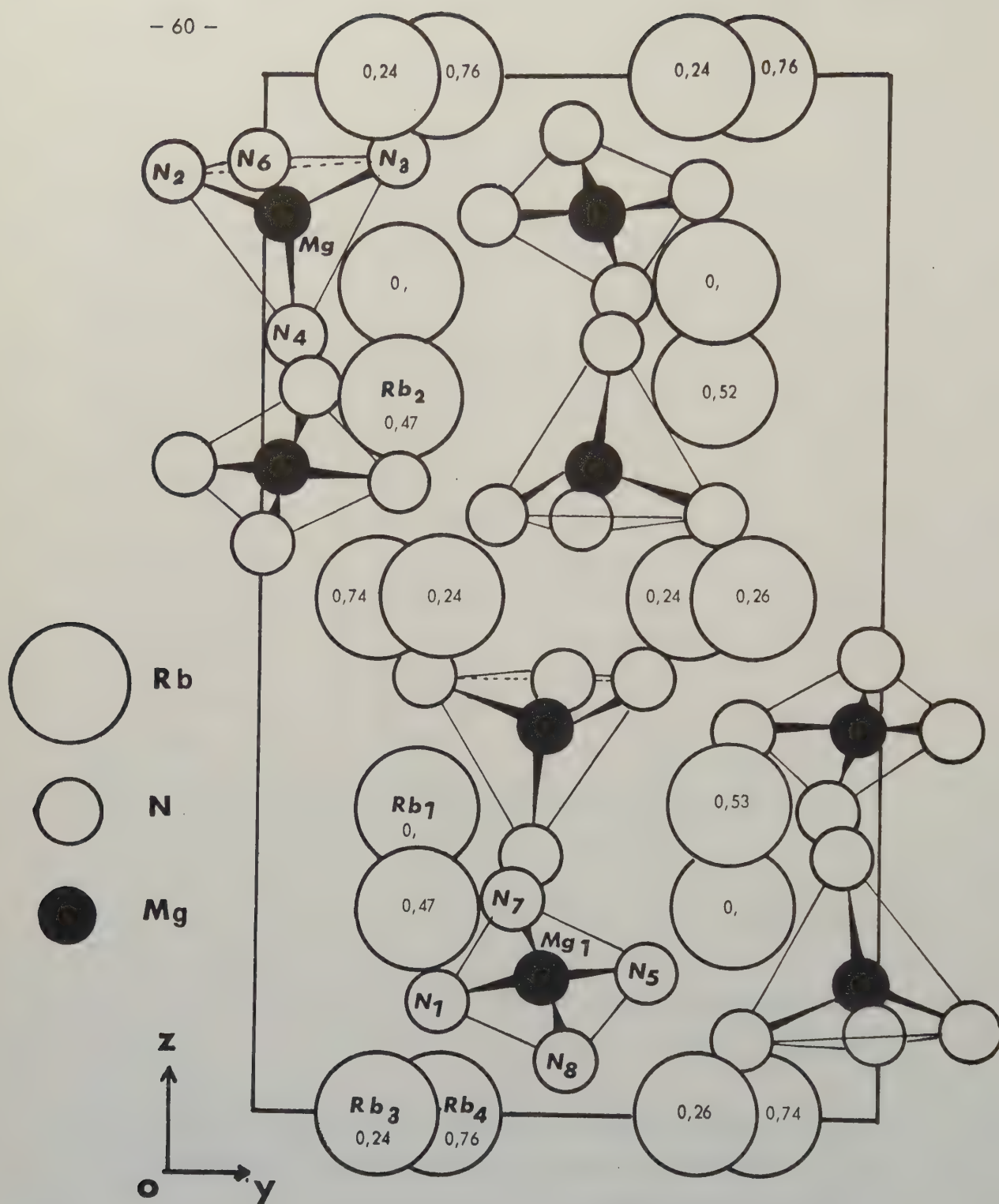


Fig. 8.- $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ - projection sur le plan $y \cdot z$.

- TABLEAU XIV -

$\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$	$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$	Li Mg N
$\text{Mg}_1 - \text{N}_1$ 2,00	$\text{Mg} - \text{N}_1$ 2,09	$\text{Mg} - \text{N}$ 2,15
$\text{Mg}_1 - \text{N}_5$ 2,07	$\text{Mg} - \text{N}_2$ 2,07	
$\text{Mg}_1 - \text{N}_7$ 2,05	$\text{Mg} - \text{N}_3$ 2,08	
$\text{Mg}_1 - \text{N}_8$ 2,05	$\text{Mg} - \text{N}_4$ 2,09	
		$\text{Mg}_3 \text{N}_2$
$\text{Mg}_2 - \text{N}_2$ 2,10		$\text{Mg} - \text{N}$ 2,13
$\text{Mg}_2 - \text{N}_3$ 2,16		
$\text{Mg}_2 - \text{N}_4$ 2,16		
$\text{Mg}_2 - \text{N}_6$ 2,14		

B - STRUCTURE DE $KAl(NH_2)_4 \alpha$.

Afin de pouvoir éventuellement envisager une systématique structurale plus complète, regroupant les dérivés du magnésium, les amidoaluminates alcalinoterreux mais aussi les amidoaluminates alcalins, nous avons été amené à nous intéresser à ces derniers. Préparés antérieurement par R. Brec (11), ces dérivés n'avaient fait l'objet que de déterminations de mailles et de groupes spatiaux. Dans le cas de $CsAl(NH_2)_4$ des hypothèses structurales très précises (tétraèdres $Al(NH_2)_4$ et ions Cs^+) avaient pu cependant être formulées. Seule la mauvaise qualité des cristaux n'avait pu permettre une détermination fine de la structure. L'obtention de bons échantillons monocristallins a permis de mener à leur terme les études structurales.

L'amidoaluminate de potassium α forme basse température est obtenu par évaporation lente de ses solutions dans l'ammoniac liquide à $-36^\circ C$. $KAl(NH_2)_4 \alpha$ cristallise dans le système orthorhombique. La maille a pour paramètres $a = 10,00 \text{ \AA}$, $b = 5,80 \text{ \AA}$ et $c = 10,14 \text{ \AA}$. Elle contient quatre groupements formulaires. Les règles d'extinction observées conduisent au groupe spatial non centré $C222_1$. Nous avons déterminé la structure à l'aide des projections de Patterson effectuées perpendiculairement aux axes $[001]$ et $[010]$.

L'étude de ces projections a conduit dans une première hypothèse à placer les atomes de potassium et d'aluminium. Une projection de la densité électronique sur le plan XOZ permet d'une part de vérifier cette hypothèse et d'autre part de situer dans la maille les atomes d'azote. Dans le groupe spatial considéré, les positions attribuées sont les suivantes :

4 K en 4 a X, 0, 0
4 Al en 4 b : 0, Y, 1/4
2 fois 8 N en 8 c XYZ

L'affinement des paramètres atomiques et des facteurs de température anisotropes conduit à un facteur de reliabilité $R = 0,060$, calculé à partir de 164 réflexions indépendantes non nulles. Les figures 9 et 10 représentent respectivement la projection de la structure sur le plan XOZ et le schéma correspondant dans l'espace.

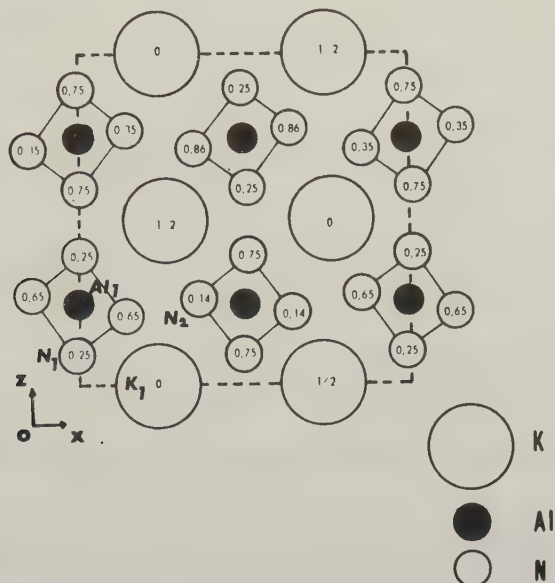


Fig. 9.- $KAl(NH_2)_4 \alpha$ — projection sur le plan xoz .

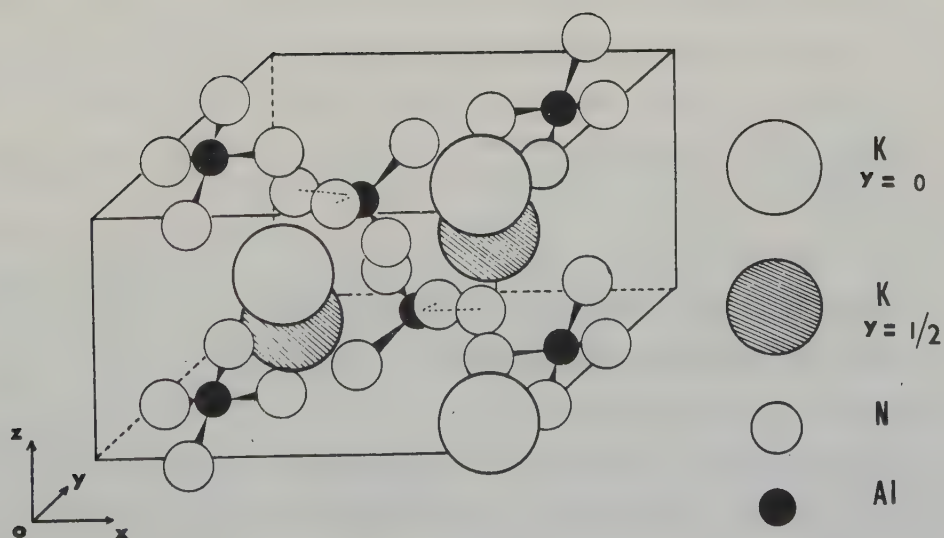


Fig. 10.- $KAl(NH_2)_4 \alpha$

Le tableau XV donne les valeurs des paramètres atomiques et des écarts types correspondants.

– TABLEAU XV –
Paramètres atomiques

atomes	X	Y	Z
K ₁	0,2399 (3)	0,0	0,0
Al ₁	0,0	0,4433 (7)	0,250
N ₁	-0,011 (1)	0,249 (1)	0,104 (2)
N ₂	0,362 (1)	0,142 (1)	0,275 (1)
H ₁	0,19 (1)	0,59 (2)	0,20 (2)
H ₂	0,14 (1)	0,81 (2)	0,18 (3)
H ₃	0,43 (1)	0,42 (2)	0,88 (2)
H ₄	0,53 (1)	0,42 (2)	0,97 (2)

Nous avons alors essayé de préciser les positions des atomes d'hydrogène en tenant compte des renseignements déjà obtenus dans le cas de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ (37) et dans celui des amidures alcalins et alcalino-terreux (38). Nous avons opéré en fixant les facteurs de température des atomes d'hydrogène à une valeur moyenne et en affinant uniquement sur les paramètres atomiques. En fin d'affinement, les facteurs de température sont laissés libres, ce qui permet de vérifier que pour une position donnée, ils conservent une valeur raisonnable.

Les facteurs de température anisotropes pour Al, K, N et isotropes pour l'hydrogène, sont rassemblés dans le tableau XVI.

– TABLEAU XVI –

Facteurs de température anisotropes

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
K ₁	0,0048	0,036	0,006	0,0	0,0	0,002
Al ₁	0,0040	0,009	0,002	0,0	-0,0008	0,0
N ₁	0,007	0,020	0,015	-0,001	-0,002	-0,001
N ₂	0,004	0,025	0,005	0,002	-0,001	-0,003

Le tableau XVII rend compte des différentes distances interatomiques dans la maille.

A partir des valeurs des différents coefficients des facteurs de température anisotropes, nous pouvons calculer les longueurs des axes des ellipsoïdes d'anisotropie et les valeurs des cosinus directeurs correspondants. Ces renseignements sont donnés dans le tableau XVIII.

La figure 11 donne le schéma de la structure, les différents atomes étant représentés par leur ellipsoïde d'anisotropie.

Si la démarche suivie est logique et rigoureuse dans le contexte des méthodes cristallographiques mises en œuvre, il est certain que nous touchons avec l'hydrogène aux limites mêmes de validité d'emploi de la méthode. La localisation de l'hydrogène, possible en présence d'atomes légers (cas de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ de Juza (37) ou des dérivés du béryllium étudiés au laboratoire (39), devient très délicate, voire incertaine en présence de potassium. Les valeurs données pour l'hydrogène ne correspondent donc pas, à notre sens à une certitude absolue. Les calculs ont été effectués

en toute connaissance de cause, le but essentiel étant alors de chercher à mener à son terme ultime un problème à l'aide d'une méthode physique ; la très bonne valeur du facteur R autorisait d'ailleurs de tenter une telle démarche.

– TABLEAU XVII –

Distances inter-atomiques

$K_{11} - K_{13}$	5,780 (6)
$K_{11} - K_{14}$	5,8443 (3)
$K_{11} - Al_{11}$	4,335 (6)
$Al_{11} - Al_{12}$	5,112 (2)
$Al_{11} - Al_{13}$	5,780 (2)
$K_{14} - N_{14}$	
$K_{14} - N_{13}$	3,072 (15)
$K_{14} - N_{18}$ }	
$K_{14} - N_{17}$ }	3,08 (15)
$K_{14} - N_{27}$ }	
$K_{14} - N_{28}$ }	3,15 (15)
$K_{14} - N_{21}$ }	
$K_{14} - N_{22}$ }	3,25 (15)
$Al_{11} - N_{11}$ }	
$Al_{11} - N_{14}$ }	1,86 (15)
$Al_{11} - N_{28}$ }	
$Al_{11} - N_{25}$ }	1,81 (15)

– TABLEAU XVIII –

Ellipsoïdes d'anisotropie

U° : longueur des axes principaux ($\text{\AA}^2$)

$H^\circ_1, H^\circ_2, H^\circ_3$: cosinus directeurs correspondants.

atomes	U°	H°_1	H°_2	H°_3
K	0,0243	1,000	0,000	0,000
	0,0613	0,000	1,000	0,000
	0,0312	0,000	0,000	1,000
Al	0,0206	0,9805	0,000	-0,1964
	0,0153	0,000	-1,000	0,000
	0,0100	0,1964	0,000	0,9805
N ₁	0,0788	0,1167	0,0292	-0,9927
	0,0327	0,6096	0,7869	0,0948
	0,0361	-0,7840	0,6163	-0,0740
N ₂	0,0442	0,1444	0,9560	-0,2551
	0,0192	-0,9462	0,0580	-0,3181
	0,0254	0,2892	-0,2874	-0,9130

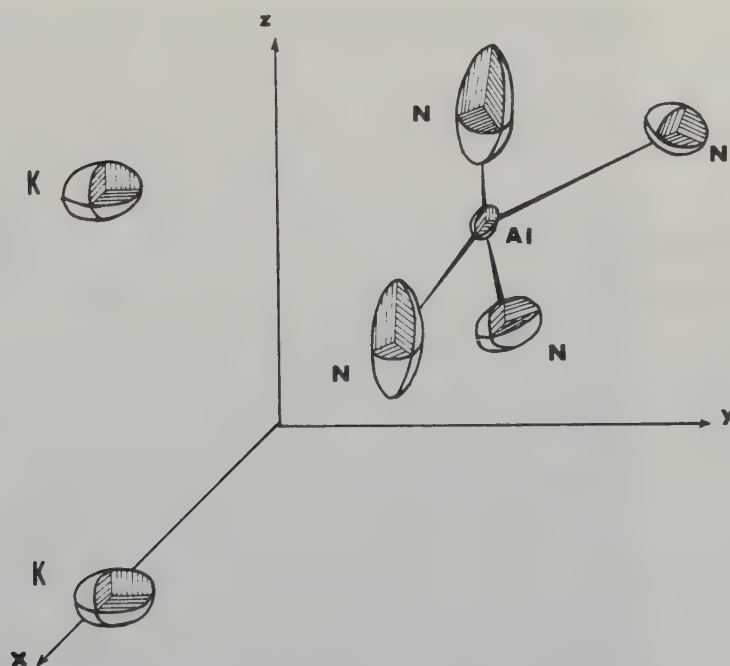


Fig. 11.- $KAl(NH_2)_4 \alpha$ - Ellipsoïdes d'anisotropie.

On peut cependant noter que les valeurs obtenues sont en accord satisfaisant avec celles fournies par Juza pour $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ et Drew et Brisseau-Guémas pour le groupement $\text{Be}(\text{NH}_2)_3^-$.

$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$		$\text{Be}(\text{NH}_2)_3$	
N - H	0,87	N - H	0,81
	0,89		0,83
	0,93		0,89
	0,94		0,91
			0,92

Pas plus que dans ces exemples, l'ion NH_2^- ne possède en tous cas la symétrie C_{2v} , dans $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4^+$.

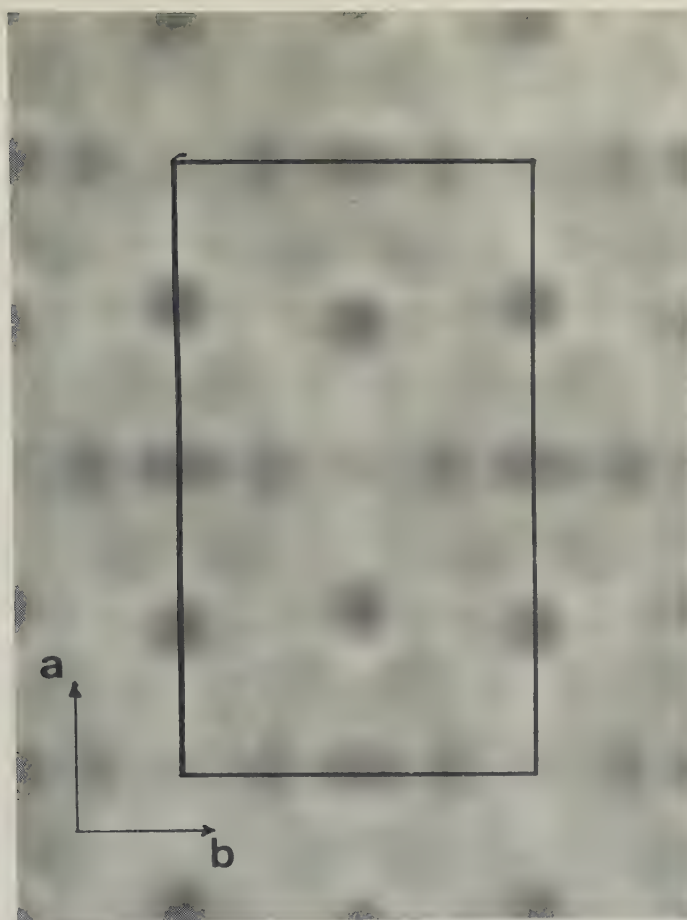
Il n'est pas sans intérêt de noter l'orientation particulière des ellipsoïdes d'anisotropie. Traductions directes d'un certain état d'anisotropie électronique, ces orientations particulières sont sensibles aux directions de liaison et à la nature des orbitales considérées (p ou s).

Une étude par spectrométrie Raman qui aurait permis de séparer les composantes des constantes de force et de remonter au peuplement électronique en fonction de l'orientation n'a pas été possible en raison de la taille trop faible des cristaux obtenus. Elle a été réalisée dans le cadre des amidogallates.

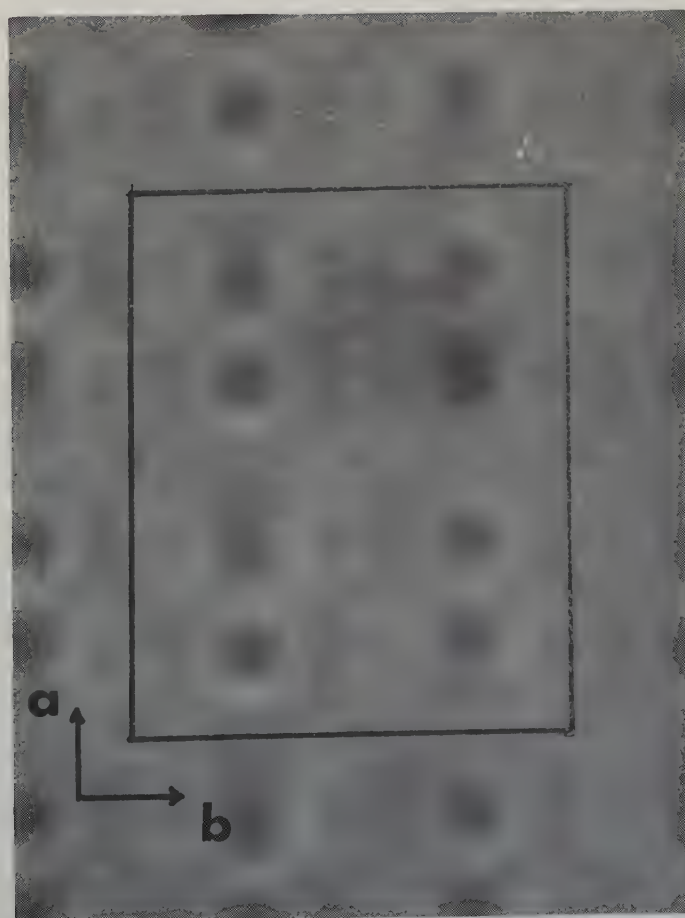
– TABLEAU XIX –

Distances Al-N dans un tétraèdre

Al_1	–	N_{11}	1,86	(1)
Al_1	–	N_{14}	1,86	(1)
Al_1	–	N_{28}	1,81	(1)
Al_1	–	N_{25}	1,81	(1)



Cliché G - $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4 \alpha$ - Projection de la densité électronique sur le plan X O Y



Cliché H - $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4 \beta$ - Projection de la densité électronique sur le plan X O Y

- TABLEAU XX -

Distances N-H dans un tétraèdre

N ₂₈	-	H ₁₁	0,7	(2)
N ₂₈	-	H ₂₁	1,1	(3)
N ₁₁	-	H ₃₆	1,1	(3)
N ₁₁	-	H ₄₆	0,9	(3)

- TABLEAU XXI -

Angles N-Al-N dans un tétraèdre

N ₂₈	-	Al ₁₁	-	N ₂₅	101°	(2)
N ₁₁	-	Al ₁₁	-	N ₁₄	106°	(2)
N ₁₁	-	Al ₁₁	-	N ₂₈	109°	(2)
N ₁₄	-	Al ₁₁	-	N ₂₅	109°	(2)
N ₁₁	-	Al ₁₁	-	N ₂₅	117°	(2)
N ₁₄	-	Al ₁₁	-	N ₂₈	117°	(2)

Description de la structure

La structure de $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ est bâtie à partir de tétraèdres $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$ et d'ions K^+ . Nous retrouverons ce type structural dans le dérivé du césium.

Les tétraèdres ne sont pas réguliers. Les différentes distances Al-N et les angles N-Al-N sont rassemblés dans les tableaux XIX, XX et XXI.

Un tel tétraèdre est représenté par la fig. 12. Le potassium a quatre plus proches voisins azote à 3,08 Å et quatre autres situés à 3,15 pour deux d'entre eux et à 3,25 pour les deux autres.

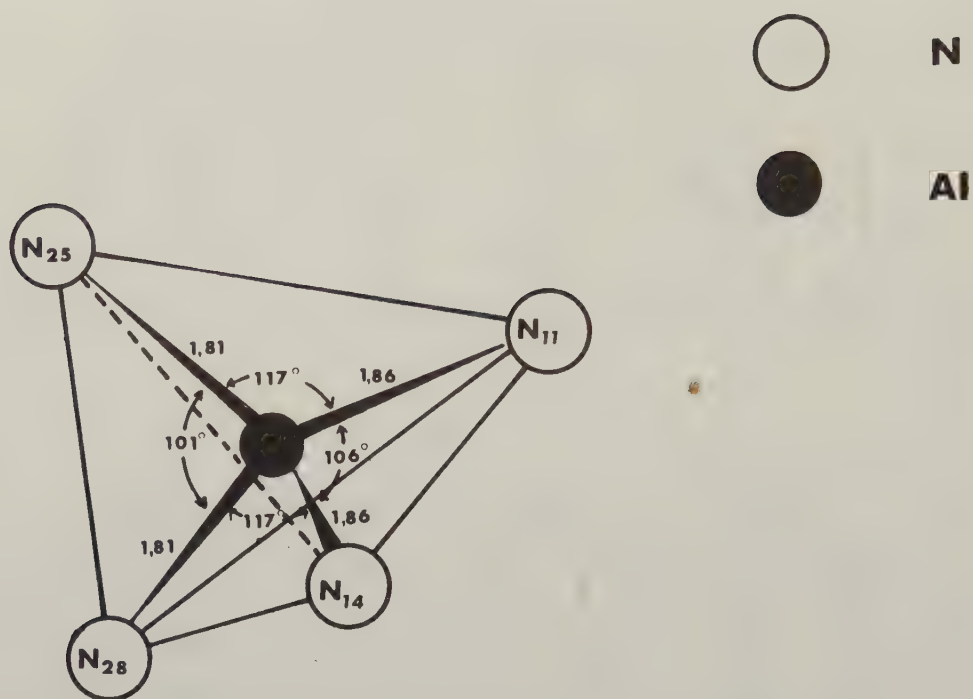
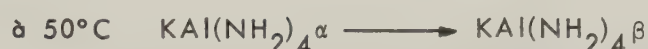


Fig. 12.- Tétraèdre $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$ dans $\text{K Al}(\text{NH}_2)_4 \alpha$.

C - STRUCTURE DE $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4^\beta$.

L'amidoaluminate de potassium β est la forme obtenue par évaporation lente des solutions dans l'ammoniac liquide à la température ordinaire en tubes scellés. Il cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 11,36 (1) \text{ \AA} \quad b = 8,35 (1) \text{ \AA} \quad c = 6,146 (6) \text{ \AA}$$



mais la transformation est irréversible (R. Brec).

Le groupe spatial est Pnma et la densité implique la présence de quatre motifs par maille élémentaire. L'étude a été menée de la même façon que pour la forme basse température. L'examen des projections de Patterson généralisées permet de placer les atomes d'aluminium et de potassium dans les positions suivantes :

$$4 \text{ Al et } 4 \text{ K en position } 4 \text{ C } \quad X, 1/4, Z$$

Une densité électronique (cliché α), réalisée à partir des premiers résultats, a confirmé l'hypothèse précédente et a permis de placer les atomes d'azote. Le facteur de reliabilité s'abaisse à $R = 0,14$ après introduction de facteurs de température isotropes. Les paramètres atomiques et les facteurs de température isotropes des atomes lourds sont rassemblés dans le tableau XXII. La mauvaise qualité des cristaux n'a pas permis de poursuivre l'affinement. Cependant, les résultats obtenus sont cohérents vis-à-vis des autres structures étudiées.

- TABLEAU XXII -

Coordonnées réduites des différents atomes

Atome	X	$\sigma(x)$	Y	$\sigma(y)$	Z	$\sigma(z)$
K ₁	0,353	0,008	0,25		0,57	0,008
Al ₁	0,182	0,006	0,25		0,071	0,006
N ₁	0,136	0,003	0,067	0,004	0,185	0,005
N ₂	0,111	0,005	0,25		0,803	0,009
N ₃	0,346	0,003	0,25		0,083	0,008

- TABLEAU XXIII -

Distances Al - N

Al ₁ - N ₁₁	1,83 (1)
Al ₁ - N ₂₁	1,86 (2)
Al ₁ - N ₃₁	1,86 (2)
Al ₁ - N ₁₇	1,91 (1)

- TABLEAU XXIV -

Angles N-Al-N

N ₁₁ - Al ₁ - N ₂₁	102° (2)
N ₂₁ - Al ₁ - N ₃₁	116° (2)
N ₃₁ - Al ₁ - N ₁₇	105° (2)
N ₁₇ - Al ₁ - N ₂₁	101° (2)
N ₃₁ - Al ₁ - N ₁₁	106° (2)
N ₁₇ - Al ₁ - N ₁₁	125° (3)

Description de la structure

Cette structure est aussi formée de tétraèdres $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$ et d'ions K^+ mais nous n'avons pas, comme dans le cas précédent une alternance de files de cations et de groupements $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$

Les tétraèdres sont plus déformés (fig. 13). Nous avons trois distances Al-N différentes et les écarts entre les angles N-Al-N sont beaucoup plus grands que dans la forme α (tableaux XXIII, XXIV).

Dans ce dérivé, l'environnement du potassium est quatre. Nous trouvons comme plus proches voisins 4 atomes d'azote dont 2 situés à 2,89 Å et 2 à 3,01. Les seconds plus proches voisins sont encore 4 atomes d'azote mais ils sont situés beaucoup trop loin, 3,82 et 3,96 Å pour qu'on puisse les prendre en considération pour la coordination du potassium.

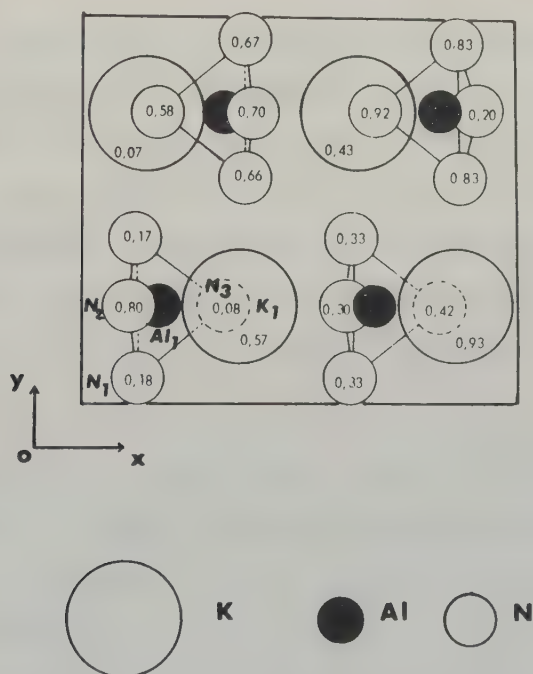


Fig. 13.- $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4 \beta$ - projection sur le plan $x-y$

D - STRUCTURE DE $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$.

L'amidoaluminate de césium $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ possède une maille quadratique de paramètres

$$a = 7,579 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad c = 5,375 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

La seule condition d'existence relevée sur les différentes réflexions est la suivante : les taches $h k 0$ n'existent que si $h + k = 2n$. Cette condition confrontée avec la symétrie des figures de Laue conduit au groupe spatial $P 4/n$ (n° 85).

La densité mesurée $d = 2,20$ s'accorde avec la présence de deux motifs $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ par maille élémentaire ($d_{\text{calc.}} = 2,41$).

Ces données ont déjà été fournies par R. Brec qui a de surcroît reconnu la présence de tétraèdres $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$ et d'ions Cs^+ , et localisé les ions Cs^+ et Al^{+++} . L'obtention de cristaux de très bonne qualité nous a permis de placer l'azote, ce qui n'avait pu être réalisé précédemment.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées sur un diffractomètre semi-automatique "General Electric". Ces mesures nous ont permis d'obtenir 420 taches utilisables.

L'étude des projections de la fonction de Patterson, effectuées perpendiculairement à l'axe $(0 1 0)$, a permis dans une première hypothèse de déterminer la position des différents atomes.

$$\begin{aligned}
 2 \text{ Cs en position } 2 \text{ c} & \quad 1/4, 1/4, z \\
 2 \text{ Al en position } 2 \text{ a} & \quad 1/3, 3/4, 0 \\
 8 \text{ N en position } 8 \text{ g} & \quad X \ Y \ Z, -\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2} - y, x, z - y \frac{1}{2} - x, z \\
 & \quad \bar{X} \ \bar{Y} \ \bar{Z}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}, \frac{1}{2} + y, x, z, y \frac{1}{2} + x, \bar{z} \\
 & \quad \text{avec } x = 0,08 \quad y = 0,66 \quad z = 0,21
 \end{aligned}$$

Un premier calcul permet, par l'obtention d'un facteur de reliabilité convenable ($R = 0,10$), de connaître les signes des facteurs de structure. On réalise alors des projections de densité électronique. Celles-ci permettent de vérifier l'hypothèse précédente.

L'obtention d'un facteur de reliabilité suffisamment bas et de facteurs de température faibles et tous positifs a permis alors d'introduire l'agitation thermique anisotrope.

Dans le cas des atomes en position particulière (Cs, Al), les coefficients b_{ij} non nuls sont déterminés à l'aide des règles de Lévy (36).

Après plusieurs cycles d'affinement, le facteur de reliabilité s'abaisse à $R = 0,059$.

Cette valeur excellente suggérerait de poursuivre l'étude structurale et de tenter, en réalisant par exemple des Fourier différence, de placer les atomes d'hydrogène. Cependant, ce travail possible dans le cas de l'amidoaluminate de potassium, nous a semblé perdre ici l'essentiel de son intérêt en raison de la présence d'un atome aussi lourd que le césium. Il est difficile en effet d'obtenir dans ces conditions des positions significatives pour l'hydrogène.

Le tableau XXV donne les valeurs des coordonnées réduites des différents atomes.

– TABLEAU XXV –

Coordonnées réduites des différents atomes.

Atome	X	$\sigma(x)$	Y	$\sigma(y)$	Z	$\sigma(z)$
Cs ₁	0,25		0,25		0,2747	0,0002
Al ₁	0,75		0,25		0	
N ₁	0,0818	0,0009	0,665	0,001	0,216	0,001

Les facteurs de température anisotropes, pour Al, Cs et N, sont rassemblés dans le tableau XXVI.

– TABLEAU XXVI –

Valeur des facteurs de Température ($\times 10^2$)

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cs ₁	1,22981	1,22991	4,40939	0	0	0
Al ₁	0,80357	0,80343	2,87915	0	0	0
N ₁	1,3156	1,9262	3,2583	-0,5848	-0,59044	-0,01646

Le tableau XXVII rend compte des différentes distances interatomiques dans la maille

– TABLEAU XXVII –

Distances interatomiques

Cs - Cs	5,901		
Cs - Al	4,067		
Cs - N	3,37	3,75	4,66
Cs - H	3,471	3,477	4,41
Al - N	1,843		

A partir des valeurs des différents coefficients du facteur de température anisotrope, on peut calculer les longueurs des axes des ellipsoïdes d'anisotropie et les valeurs des cosinus directeurs correspondants (Tableau XXVIII).

- TABLEAU XXVIII -

Ellipsoïdes d'anisotropie

U : Longueurs des axes principaux Å² (x 10²)

H₁[°] H₂[°] H₃[°] : cosinus directeurs correspondants

Atomes	U	H ₁ [°]	H ₂ [°]	H ₃ [°]
Cs	3,58004	1	0	0
	3,58035	0	1	0
	6,45598	0	0	1
Al	2,33926	1	0	0
	2,33884	0	1	0
	4,21555	0	0	1
N	0,0308	0,7317	0,3659	-0,5750
	0,1179	-0,6799	0,4493	-0,5793
	0,0549	-0,0463	-0,8149	-0,5776

Description de la structure

La structure peut se décrire sur la base de groupements tétraédriques Al(NH₂)₄⁻ et d'ions Cs⁺. La fig. 14 fait apparaître en projection sur le plan xoy les deux ions Cs⁺ et les deux tétraèdres Al(NH₂)₄⁻ contenus dans une maille élémentaire. La structure complète peut se représenter par des files de tétraèdres parallèles à l'axe oz séparés par des ions Cs⁺ (fig. 15).

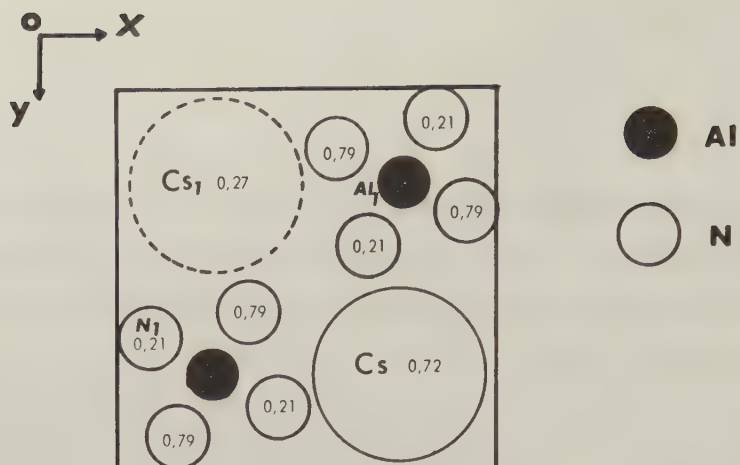


Fig. 14.- $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ - projection sur le plan $x-y$

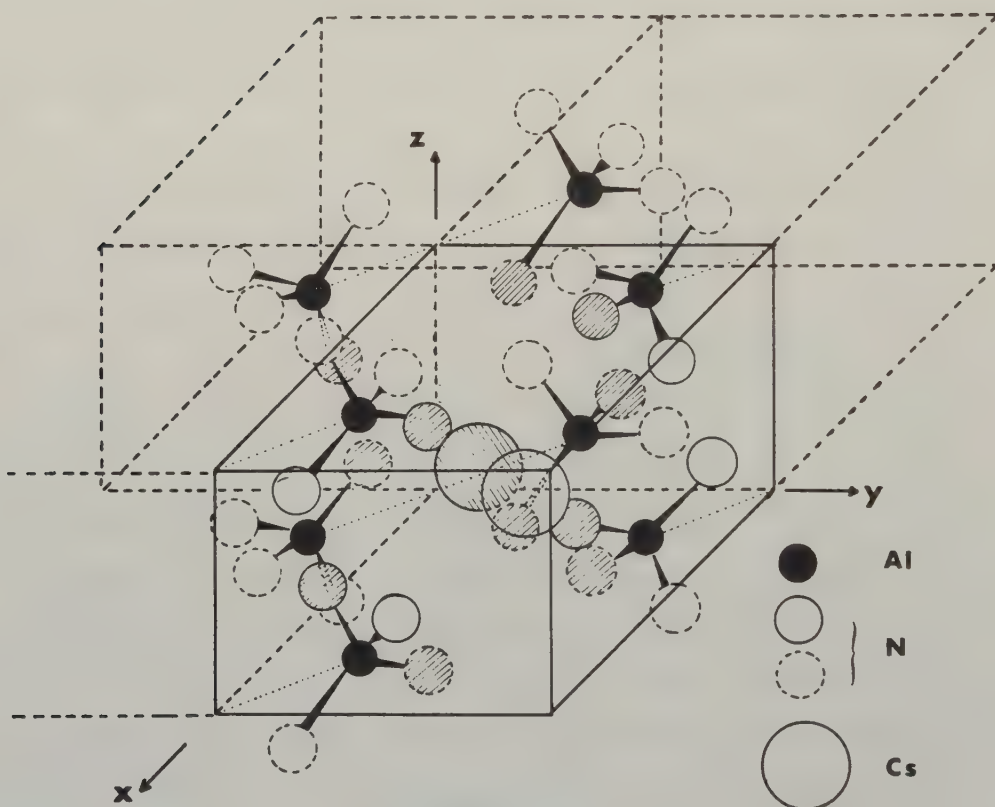


Fig. 15.- $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$.

Cette structure est semblable à celle de $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$.

Dans le groupement $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$ toutes les distances $\text{Al} - \text{N}$ sont identiques, mais les angles ne sont pas tous égaux. Il y a donc une déformation du tétraèdre.

La fig. 16 donne la représentation d'un tel tétraèdre.

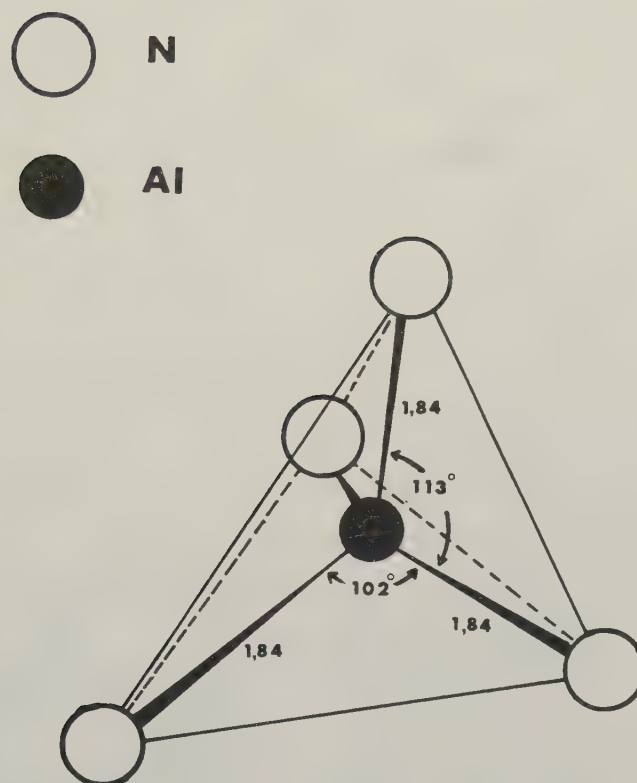


Fig. 16.- Tétraèdre $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$ dans $\text{Cs Al}(\text{NH}_2)_4$.

Le césium est entouré de 12 atomes d'azote. Quatre sont situés à une distance de 3,41 Å et huit autres à une distance de 3,71 Å. La fig. 17 représente l'environnement du césium.

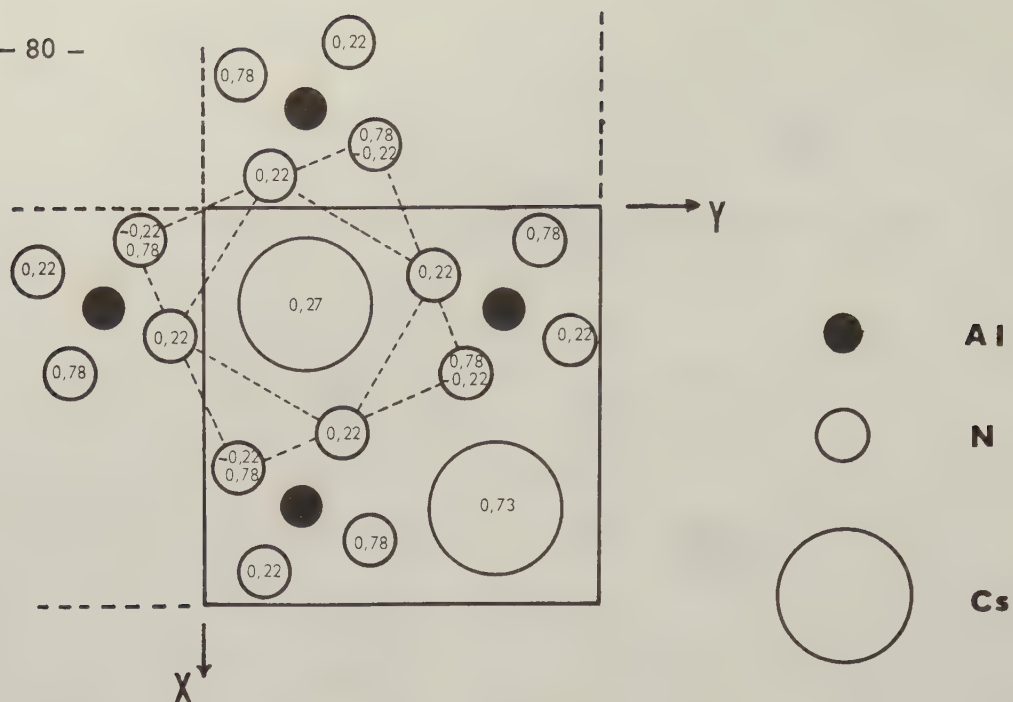


Fig. 17.- $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ - Environnement du césium.

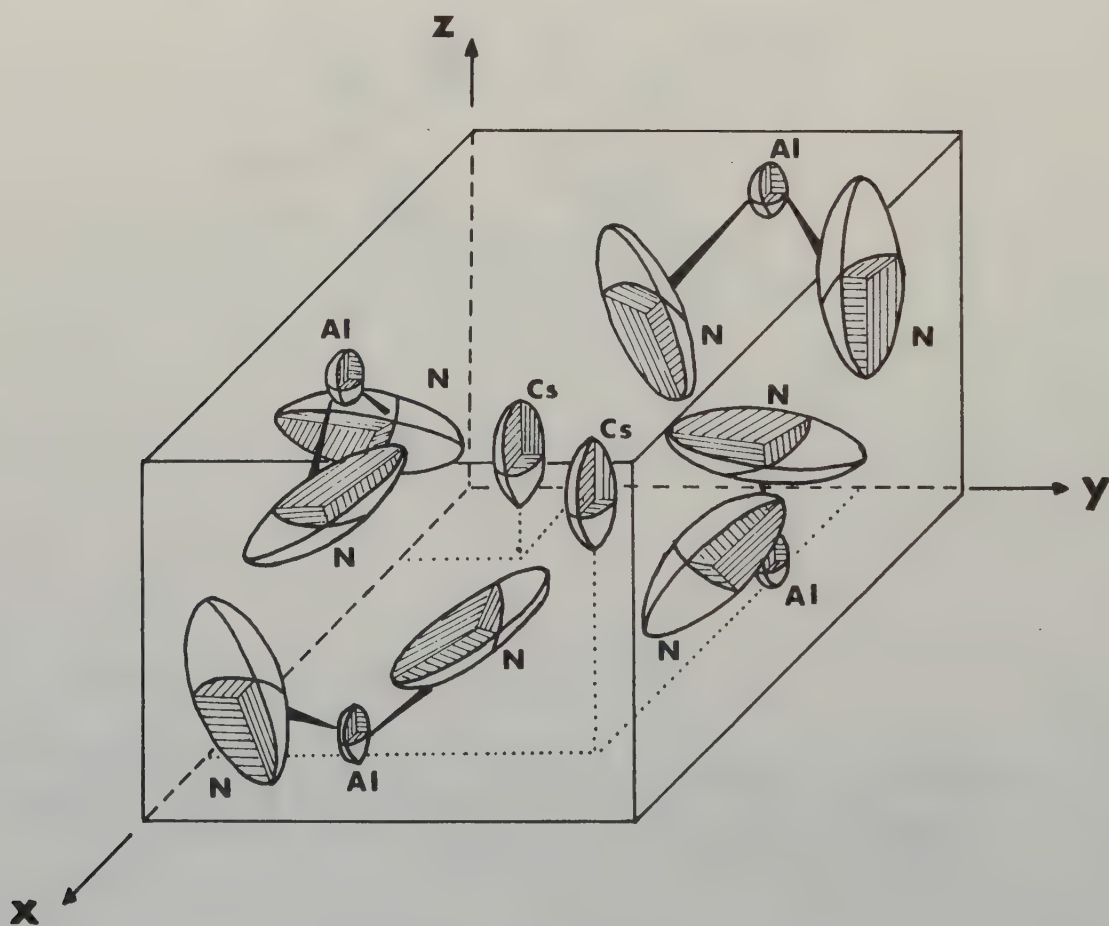


Fig. 18.- $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ - ellipsoïdes d'anisotropie.

E - STRUCTURE DE $\text{CaAl}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot \text{NH}_3$.

Cette étude revêtait un intérêt particulier : les atomes légers étaient nombreux, le plus lourd est le calcium ($Z = 20$) et il n'intervient qu'une fois dans le groupement formulaire. Une étude portant sur la localisation des hydrogènes trouvait ici les circonstances les plus favorables. 696 réflexions ont pu être prises en considération.

La structure a été résolue à partir des synthèses de Patterson et de Fourier. L'affinement portant sur les positions atomiques après introduction des facteurs de température anisotropes conduit à un facteur de reliabilité $R = 0,052$. Une Fourier différence donne les positions de 8 atomes d'hydrogène appartenant aux anions. Ceux-ci, introduits dans le calcul avec leurs facteurs de température isotropes conduisent à un facteur de reliabilité final $R = 0,045$. Une Fourier différence supplémentaire n'a pas montré d'autres pics significatifs. La liste des positions atomiques est donnée par le tableau XXIX.

Nous avons dans la maille deux sortes d'atomes situées en position particulière.

4	Ca	en	4 e	0 y 3/4
4	N(5)	en	4 e	0 y 1/4

en positions générales, nous avons

8	Al
4 fois	8 N et 8 fois 8 H

L'azote N(5) situé dans un site identique à celui du calcium joue un rôle particulier dans la structure : nous le préciserons plus loin.

– TABLEAU XXIX –

Coordonnées réduites

atome	X	Y	Z
Ca ₁	0,000	0,1650 (2)	0,75
Al ₁	0,2378 (2)	0,2783 (2)	- 0,0553 (1)
N (1)	0,3926 (4)	0,3680 (5)	- 0,0755 (4)
N (2)	0,2095 (6)	0,2368 (9)	0,0867 (5)
N (3)	0,2282 (5)	0,1177 (6)	- 0,1348 (5)
N (4)	0,0945 (5)	0,3753 (6)	- 0,1254 (5)
N (5)	0,00	0,1001 (7)	0,25
H (11)	0,387 (6)	0,457 (7)	- 0,081 (5)
H (12)	0,475	0,325	0,025
H (21)	0,245 (8)	0,165 (7)	0,155 (7)
H (22)	0,209 (10)	0,287 (9)	0,124 (8)
H (31)	0,278 (9)	0,104 (8)	- 0,172 (7)
H (32)	0,208 (7)	0,047 (7)	- 0,098 (5)
H (41)	0,044 (7)	0,398 (7)	- 0,089 (5)
H (42)	0,100 (6)	0,444 (7)	- 0,160 (5)

Les figures 19 et 20 représentent les projections de cette structure sur les plans (xoz) (yoz).

Les facteurs de température anisotropes et dans le cas de l'hydrogène isotropes sont les suivants (tableau XXX) :

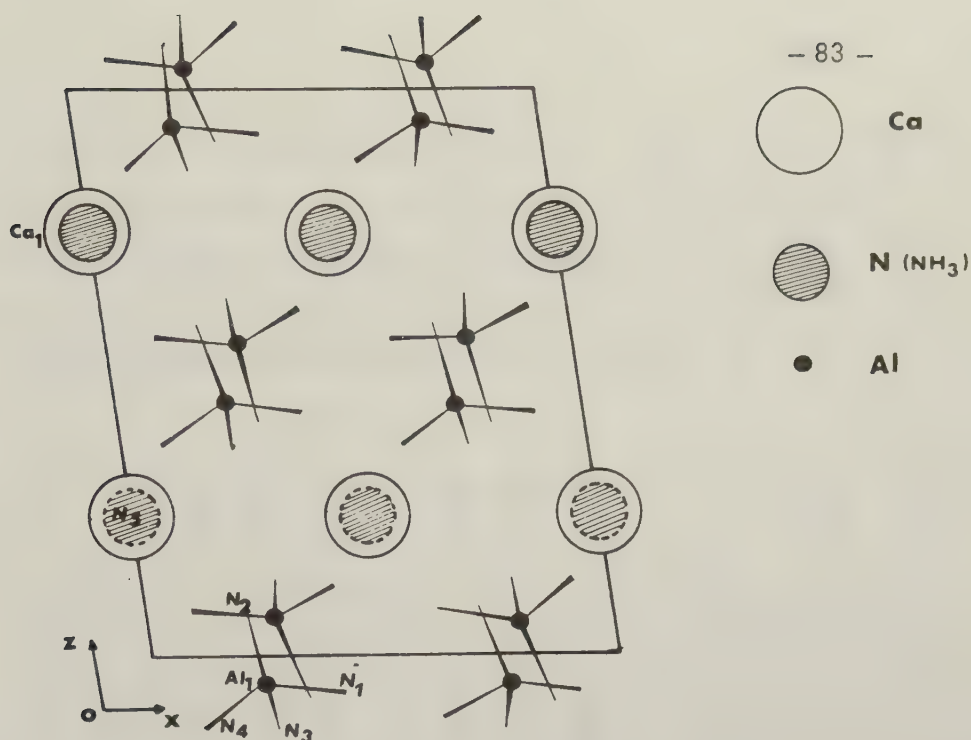


Fig. 19.- $\text{Ca Al}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot \text{NH}_3$ - projection sur le plan $x o z$

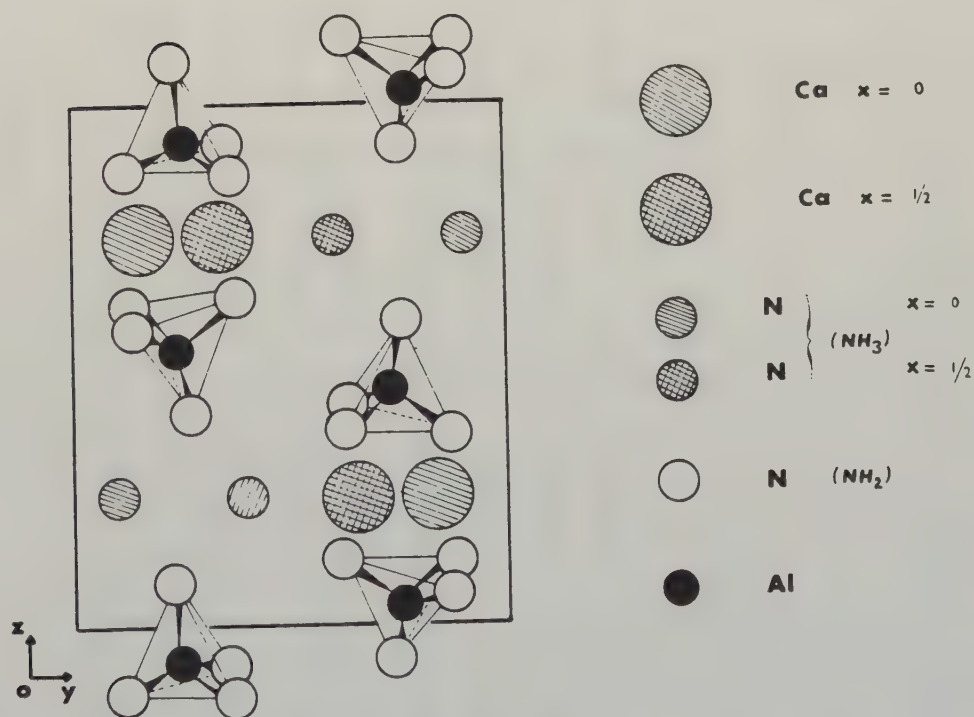


Fig. 20.- $\text{Ca Al}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot \text{NH}_3$ - projection sur le plan $y o z$

- TABLEAU XXX -

Facteurs de température

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	
Ca	0,10227	0,18065	0,19249	0	0,001517	0	
Al	0,09692	0,19297	0,16525	-0,01263	0,001517	-0,00051	
N ₁	0,12849	0,19297	0,20730	-0,01607	0,002206	-0,00074	
N ₂	0,29809	0,31614	0,21915	-0,06431	0,004413	-0,00074	
N ₃	0,13876	0,18065	0,25469	-0,00459	0,002206	0,00049	
N ₄	0,1182	0,21350	0,32576	0,00148	0,001655	0,00074	
N ₅	0,17988	0,19249	0,29022	0	0,001379	0	
H ₁₁	3,15	H ₁₂	6,3	H ₂₁	6,3	H ₂₂	6,3
H ₃₁	6,3	H ₃₂	3,9	H ₄₁	3,9	H ₄₂	3,1

Les distances interatomiques dans la maille sont rassemblées dans les tableaux XXXI et XXXII. Ces tableaux donnent respectivement les distances par rapport à un atome central Al ou Ca et les distances N-H appartenant à un même tétraèdre $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$.

— TABLEAU XXXI —

Distances Al-N dans un tétraèdre

$\text{Al}_1 - \text{N}_1$	1,856 (5)
$\text{Al}_1 - \text{N}_2$	1,838 (7)
$\text{Al}_1 - \text{N}_3$	1,856 (6)
$\text{Al}_1 - \text{N}_4$	1,849 (6)

— TABLEAU XXXII —

Distances N-H dans un tétraèdre

$\text{N}_1 - \text{H}_{11}$	0,88 (7)
$\text{N}_1 - \text{H}_{12}$	1,05
$\text{N}_2 - \text{H}_{21}$	1,12 (8)
$\text{N}_2 - \text{H}_{22}$	0,67 (9)
$\text{N}_3 - \text{H}_{31}$	0,74 (9)
$\text{N}_3 - \text{H}_{32}$	0,87 (7)
$\text{N}_4 - \text{H}_{41}$	0,76 (7)
$\text{N}_4 - \text{H}_{42}$	0,81 (7)

- TABLEAU XXXIII -

Ellipsoïdes d'anisotropie

U : longueurs des axes principaux ($\text{\AA}^2 \times 10^2$)

H_1° , H_2° , H_3° : cosinus directeurs correspondants.

Atome	U	H_1°	H_2°	H_3°
Ca	1,4563	0,2245	0,000	-0,9744
	0,8967	0,0000	-1,000	0,0000
	0,5206	0,9744	0,000	0,2245
Al	0,5167	0,9670	0,0710	0,2445
	1,2543	-0,2465	0,0215	0,9688
	0,9600	-0,0636	0,9972	-0,0384
N_1	1,5730	0,2455	-0,0127	-0,9693
	0,6470	0,9618	0,1277	0,2419
	0,9629	-0,1207	0,9917	-0,0436
N_2	1,8736	0,7119	-0,3793	-0,5910
	1,3160	0,6994	0,4577	0,5487
	1,5836	-0,0623	0,8041	-0,5911
N_3	1,9276	0,2272	-0,0040	-0,9738
	0,7054	0,9721	0,0589	0,2266
	0,8974	-0,0565	0,9982	-0,0173
N_4	2,4533	0,1925	-0,0010	-0,9812
	0,6044	-0,9812	0,0081	-0,1925
	1,0598	-0,073	-0,9999	-0,0017
N_5	2,2046	0,2487	0,0000	-0,9685
	0,9555	0,0000	-1,0000	0,0000
	0,9120	0,9685	0,0000	0,2487

A partir des facteurs de température anisotropes, nous pouvons déterminer les valeurs des ellipsoïdes d'anisotropie et de leurs cosinus directeurs (tableau XXXIII – fig. 21 - 22).

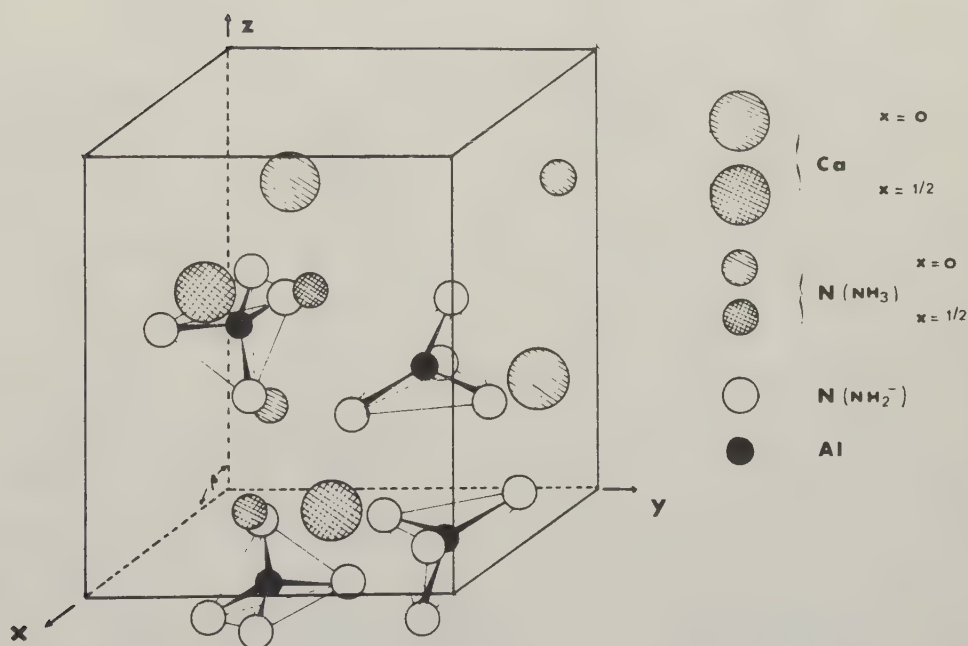


Fig. 21.- $\text{Ca Al}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot \text{NH}_3$.

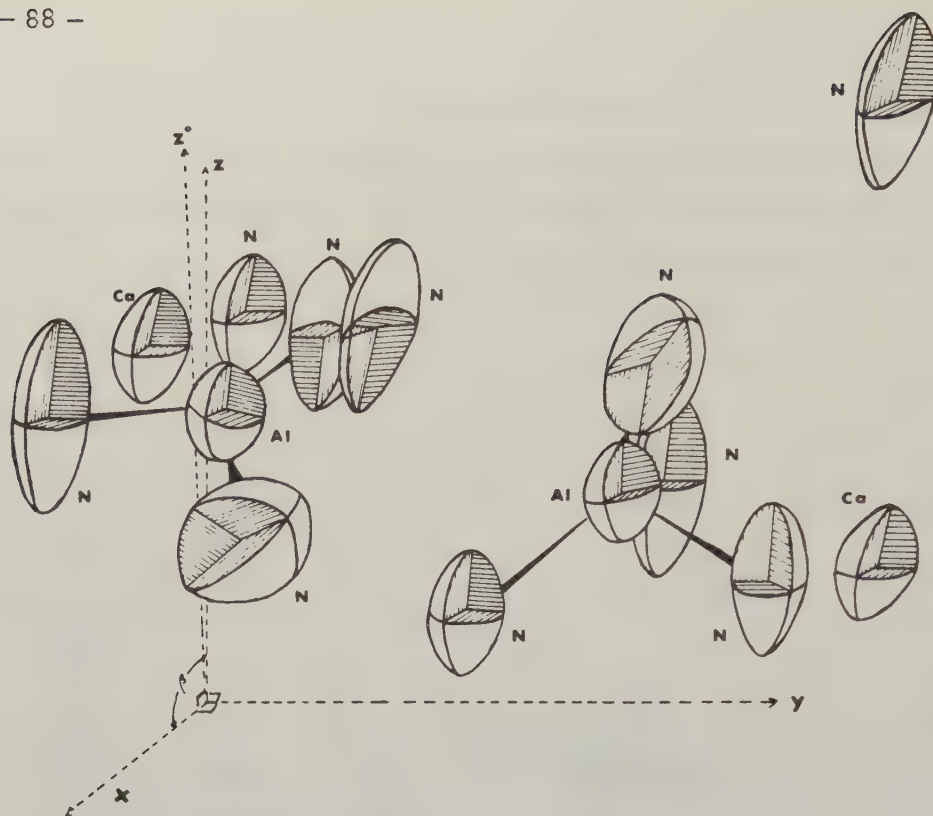


Fig. 22.- $\text{CaAl}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot \text{NH}_3$ - ellipsoïdes d'anisotropie.

Description de la structure

La projection sur le plan YOZ (fig. 20) donne une représentation particulièrement claire de cette structure. Elle est formée de tétraèdres $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$ et d'ions Ca^{++} . Les atomes de calcium placés en position particulière laissent libres la moitié des sites cationiques. Ils créent de ce fait une structure présentant des sites vides permettant la fixation d'un groupement NH_3 de cristallisation. Dans ce groupement, seule la position de l'azote a pu être fixée. Ce groupement NH_3 semble libre du point de vue rotation. Cette interprétation est suggérée par le fait qu'il n'a pas été possible d'identifier avec certitude des pics hydrogène sur les Fourier différence alors qu'ils sont parfaitement nets pour tous les groupements NH_2^- .

L'environnement de l'aluminium est tétraédrique, les différentes distances Al-N et N-H d'un tétraèdre sont données dans les tableaux XXXI et XXXII. Les valeurs des angles N-Al-N sont rassemblées ci-dessous dans le tableau XXXIV. Nous pouvons constater que le tétraèdre est doublement déformé : nous avons deux types de distance Al-N, et plusieurs valeurs des angles.

— TABLEAU XXXIV —

Valeurs des angles N-Al-N dans le tétraèdre

$N_1 - Al_1 - N_2$	118°9 (3)
$N_1 - Al_1 - N_3$	108°8 (3)
$N_1 - Al_1 - N_4$	108°7 (3)
$N_2 - Al_1 - N_3$	107°1 (3)
$N_2 - Al_1 - N_4$	109°1 (3)
$N_3 - Al_1 - N_4$	103°1 (3)

Les angles H-N-H et Al-N-H prennent les valeurs données dans le tableau XXXV.

— TABLEAU XXXV —

	N_1	N_2	N_3	N_4
H - N - H	118°	90° (9)	114° (8)	99° (7)
Al - N - H ₁	116° (4)	139° (4)	119° (6)	116° (5)
Al - N - H ₂	110°	119° (8)	115° (5)	125° (4)

Dans ce composé, les groupements Al-NH₂ ne sont pas plans. Les atomes d'azote sont situés en dehors des plans H-Al-H. Les écarts par rapport aux plans sont indiqués ci-après (tableau XXXVI). Ce résultat a déjà été obtenu dans le cas de l'amidobéryllate de potassium (39).

– TABLEAU XXXVI –

atome	plan	écart
N ₁	H ₁₁ - Al - H ₁₂	0,25 Å
N ₂	H ₂₁ - Al - H ₂₂	0,20 Å
N ₃	H ₃₁ - Al - H ₃₂	0,20 Å
N ₄	H ₄₁ - Al - H ₄₂	-0,26 Å

La fig. 23 représente le tétraèdre $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$:

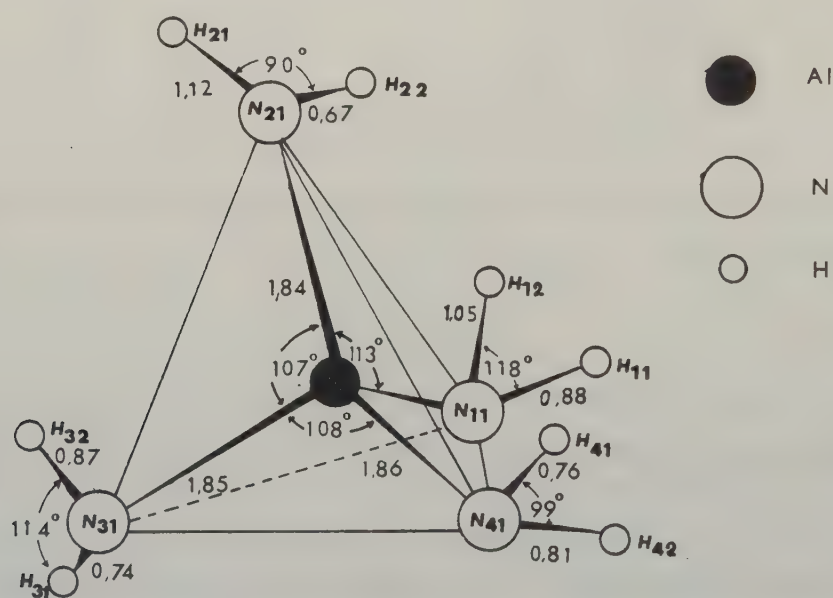


Fig. 23.- Tétraèdre $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$ dans $\text{Ca Al}_2 (\text{NH}_2)_8$, NH_3 .

Dans ce dérivé, le calcium est entouré de 6 atomes d'azote appartenant à des groupements NH_2^- . Quatre d'entre eux sont situés à 2,57 Å et les deux autres à 2,66 Å. De plus, l'azote du groupement NH_3 de cristallisation se situe également à une distance de 2,62 Å.

L'environnement du calcium est représenté par la fig. 24.

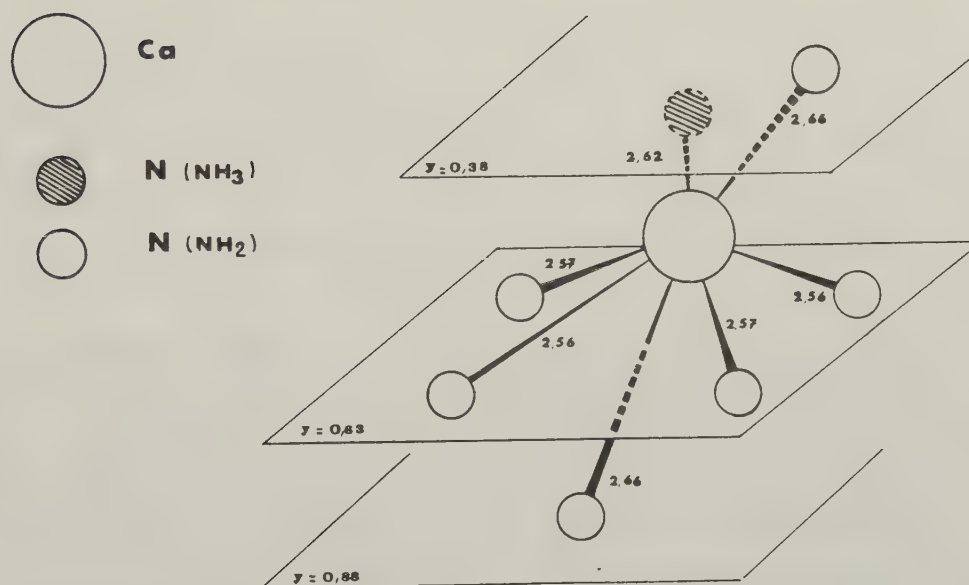


Fig. 24.- $\text{Ca Al (NH}_2)_8 \cdot \text{NH}_3$ - environnement du calcium.

CONCLUSIONS : SYSTEMATIQUE STRUCTURALE.

Tous les édifices étudiés sont construits à partir de tétraèdres $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$ ou $\text{Mg}(\text{NH}_2)_4^{--}$ et d'ions alcalins ou alcalinoterreux. Le résultat le plus important nous semble concerner la remarquable unité présentée par la série des amidoaluminates alcalins et alcalino-terreux. L'amidoaluminate de césium joue au sein de l'ensemble un rôle privilégié. Il présente l'état le plus symétrique, ce qui n'est guère surprenant d'ailleurs, les ions Cs^+ étant les plus gros. La structure de $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ peut être ainsi très simplement décrite en envisageant selon la direction $[001]$ des files de tétraèdres $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$ alternant avec des rangées d'ions Cs^+ . Au sein des tétraèdres, les quatre distances Al-N sont égales (1,84 Å). A partir de $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ les autres types structuraux peuvent s'interpréter sur la base de deux possibilités d'évolution :

— dans la série des amidoaluminates alcalins, des dissymétries locales marquées se manifestent lorsque la taille de l'alcalin diminue. C'est ainsi que si l'on peut encore reconnaître des files de tétraèdres $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$ et d'ions K^+ dans $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ forme α , les tétraèdres sont désormais déformés : dans ce cas précis, on trouve deux distances Al-N à 1,836 Å et deux autres à 1,898 Å. Les spectres infrarouge étudiés antérieurement par R. Brec (12) militent en faveur de déformations encore plus accentuées dans $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$.

$\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ forme β peut s'interpréter comme une forme désordonnée de la variété α . Il n'y a plus de files régulières de tétraèdres. Par ailleurs les dissymétries du tétraèdre sont plus marquées que dans la variété α (une distance Al-N à 1,83 Å, deux distances Al-N à 1,86 Å et une distance Al-N à 1,91 Å).

— Dans la série des amidoaluminates alcalinoterreux, un sur deux des sites du césium sont occupés. Ce mode structural, établi sur la base de recoupements entre spectres infrarouge d'une part, reconnaissance d'un type de surstructure pour $\text{SrAl}_2(\text{NH}_2)_8$, s'est trouvé confirmé par l'étude cristallographique de $\text{CaAl}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot \text{NH}_3$. Dans ce cas, le calcium occupe effectivement un sur deux des sites du césium. L'autre position est prise par l'ammoniac. Il est à peu près certain d'ailleurs que la molécule NH_3 admet la ligne Ca-N comme axe d'ordre trois et que les trois atomes d'hydrogène tournent autour de cet axe.

Les groupements NH_3 ne sont pas équidistants des deux ions Ca^{++} voisins. Chaque calcium a une molécule NH_3 proche ($\text{Ca-N} = 2,60 \text{ \AA}$) et une molécule NH_3 lointaine ($\text{Ca-N} = 7,45 \text{ \AA}$). Ceci est en accord avec l'hypothèse de l'orientation du groupe ponctuel C_{3v} de NH_3 de façon à ce que l'axe C_3 coïncide avec les rangées Ca^{++} . Les trois hydrogènes de la molécule lointaine tendent à accroître la distance de ce côté alors que le calcium exerce son pouvoir polarisant vis-à-vis de l'hybride à doublet non partagé de l'azote du groupement NH_3 proche (fig. 25).

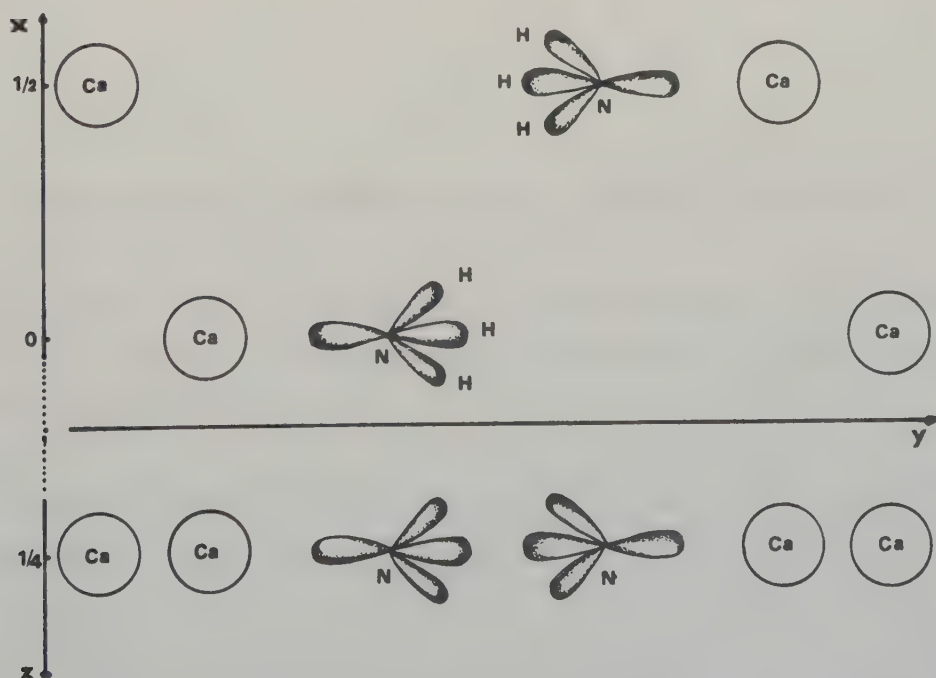


Fig. 25.- Orientation des groupements NH_3 .

Le pouvoir polarisant plus grand du calcium par rapport au strontium et au baryum peut expliquer l'obtention d'un dérivé $\text{MAl}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot \text{NH}_3$ uniquement dans ce cas. La taille plus faible de l'ion Ca^{++} milite dans le même sens.

$\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ correspond à la présence de tétraèdres $\text{Mg}(\text{NH}_2)_4^{--}$ traduisant en cela une certaine analogie de comportement entre le magnésium et l'aluminium. Cependant, la présence de deux ions Rb^+ entraîne des modifications structurales profondes qui interdisent de pousser plus loin une étude comparative. Dans ce cas, l'analogie est surtout nette vis-à-vis des amidozincates $\text{M}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ de Brisseau-Guémas et J. Rouxel (19).

Dans les édifices étudiés, il est difficile de définir clairement la coordination de l'alcalin. Les distances alcalin-azote sont en général assez grandes et inégales. L'observation de cet environnement lâche n'est cependant pas sans intérêt. Il se traduira vraisemblablement par une influence atténuée de l'alcalin sur l'évolution des constantes de force N-H dans une série donnée.

CHAPITRE V

ETUDE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION INFRAROUGE.

Nous avons déjà introduit la spectrométrie d'absorption infrarouge dans notre travail au chapitre III. Deux types de renseignements avaient alors été obtenus ; ils portaient sur la reconnaissance du type de groupement azoté présent d'une part et sur la symétrie des polyèdres de coordination d'autre part : la formulation chimique de nos dérivés et des hypothèses structurales en avaient dérivé.

Les structures cristallines ayant pu être déterminées dans de nombreux cas, il devenait possible de reprendre les résultats de l'étude par infrarouge sous une forme plus quantitative afin notamment de tenter une approche de la connaissance de la nature de la liaison métal-azote.

I - DENOMBREMENT DES BANDES ACTIVES : Méthode de Winston et Halford.

Connaissant les structures d'un certain nombre de dérivés, nous pouvons déterminer le nombre de bandes actives théoriquement en spectrométrie infrarouge et raman.

L'expérience montre que les molécules et les groupements ioniques conservent leur individualité vibrationnelle à l'état solide car on trouve

dans les spectres de diffusion et d'absorption des raies voisines de celles qui existent dans les spectres de la substance à l'état liquide ou gazeux. On nomme ces raies : raies internes, car elles sont dues aux déformations internes de la molécule, de plus leurs fréquences sont relativement élevées ($200 - 3000 \text{ cm}^{-1}$), les atomes étant fortement liés les uns aux autres.

Les spectres des cristaux contiennent des raies supplémentaires dues aux déplacements mutuels des molécules ou des ions de la maille : ce sont les raies externes. Nous devons donc considérer deux sortes de mouvements :

- 1 — les vibrations internes constituées par les déformations des molécules. Ces déformations laissent fixes le centre de masse et l'orientation des axes d'inertie de chaque molécule.
- 2 — les vibrations externes constituées par les mouvements d'ensemble des molécules ou des ions. Elles se décomposent en :

- a) oscillations de translation des atomes et des ions monoatomiques,
- b) oscillations de rotations, appelées également librations.

Lorsqu'une molécule entre dans la constitution de la maille cristalline, elle a une symétrie égale ou plus généralement inférieure à celle qu'elle possède à l'état libre. On est amené ainsi à considérer la symétrie d'un point de vue local dans le cristal et à utiliser la notion de site. Le centre de masse de la molécule sera situé sur un site qui contient certains des éléments de symétrie du cristal. Le groupe site doit être un sous-groupe de la molécule libre. L'utilisation du groupe site conduit à négliger un fait important : dans nos composés, plusieurs groupements formulaires sont présents par maille primitive et peuvent changer le spectre vibrationnel. Ces interactions seront alors prises en considération par l'analyse du groupe facteur selon la méthode de Winston et Halford (42).

Nous pouvons appliquer par exemple cette méthode de dénombrement des bandes au cas de $\text{Rb}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$. Le groupe spatial de ce composé est C_{2h}^5 (P21/c). La maille contient huit groupements formulaires. On distingue dans cette structure des cations Rb^+ et des anions $\text{Mg}(\text{NH}_2)_4^-$. Les atomes Rb, Mg et N occupent des positions générales dans la maille (site C_1).

L'ion $\text{Mg}(\text{NH}_2)_4^-$ est tétraédrique et appartient à l'état isolé au groupe Td. L'étude du tableau de caractères de ce groupe (tableau XXXVII) montre qu'un tel groupement possède un mode de vibration symétrique A_1 , un mode doublement dégénéré E et deux modes triplement dégénérés T_2 .

$$\Gamma_{\text{vibr.}} = \text{A}_1 + \text{E} + 2 \text{T}_2$$

Dans le site C_1 , l'ion $\text{Mg}(\text{NH}_2)_4^-$ n'admet plus comme opération de symétrie que l'identité. La représentation irréductible de ce groupe est A. Les tables permettent de corréliser les groupes Td et C_1 selon le tableau XXXVIII (a). Les modes de vibrations du groupe Td conduisent à 9 modes de vibration A dans le groupe C_1 . Comme nous avons 8 groupements formulaires par maille primitive, il nous faut donc considérer $9 \times 8 = 72$ vibrations.

La corrélation entre le groupe site C_1 et le groupe facteur C_{2h} est immédiate. Nous obtenons pour le groupement $\text{Mg}(\text{NH}_2)_4^-$ 36 bandes actives en Raman et 36 bandes actives en infrarouge.

Nous devons tenir compte également de l'existence de groupements NH_2^- qui à l'état libre appartiennent au groupe C_{2v} . Ce groupe possède trois modes fondamentaux de vibrations :

$$\Gamma_{\text{vibr.}} = 2 \text{A}_1 + \text{B}_2$$

- TABLEAU XXXVII -

Td	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
T_1	3	0	-1	1	-1	R	
T_2	3	0	-1	-1	1	T	$\alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$
C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(zx)$	$\sigma_v(yz)$			
A_1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	
A_2	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}	
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y	α_{zx}	
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	α_{yz}	
C_{2h}	E	C_2	I	σ_h			
A_g	1	1	1	1	R_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$	
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	α_{yz}, α_{zx}	
A_u	1	1	-1	-1	T_z		
B_u	1	-1	-1	1	T_x, T_y		

Pour obtenir une représentation complète des spectres vibrationnels, nous avons considéré également les rotations et les translations de $\text{Mg}(\text{NH}_2)_4^-$ et les translations du cation Rb^+ . Les corrélations correspondantes sont données dans le tableau XXXVIII (c) et (d).

Le nombre de vibrations externes de translation, dans l'approximation du non couplage des translations et des rotations est donc pour ce dérivé :

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{Transl.}} &= \Gamma_{\text{Tr}} \text{Mg}(\text{NH}_2)_4^- + \Gamma_{\text{Tr}} \text{Rb}^+ - \Gamma_{\text{Acoust.}} \\ \Gamma_{\text{Transl.}} &\left\{ \begin{array}{l} = 18 \text{ Ag} + 18 \text{ Bg} \quad (\text{Raman}) \\ + 17 \text{ Au} + 17 \text{ Bu} \quad (\text{infrarouge}) \end{array} \right.\end{aligned}$$

Le nombre de librations établi dans la même approximation sera :

$$\Gamma_{\text{Rot}} \left\{ \begin{array}{l} = 6 \text{ Ag} + 6 \text{ Bg} \quad (\text{Raman}) \\ + 6 \text{ Au} + 6 \text{ Bu} \quad (\text{infrarouge}) \end{array} \right.$$

Les tables de corrélation suivantes (tableau XXXIX) permettent de suivre l'évolution des fréquences fondamentales par l'intermédiaire du groupe site dans l'hypothèse du modèle du gaz orienté (43). Ce modèle est constitué par un cristal fictif dans lequel les molécules auraient les positions et les orientations d'équilibre données par la radiocristallographie, mais n'exerceraient aucune action les unes sur les autres, c'est-à-dire qu'elles conserveraient le groupe de symétrie qu'elles ont à l'état libre.

Nous pouvons voir ainsi qu'une vibration fondamentale $\nu_a(\text{NH}_2)$ devrait donner naissance à 16 bandes actives en infrarouge. En fait, nous observons seulement deux bandes correspondant à la vibration antisymétrique de valence.

Des tableaux de corrélation analogues ont été établis pour les dérivés de l'aluminium : $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4^\alpha$, $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4^\beta$ et $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ (tableaux XXXX à XXXXV).



– TABLEAU XXXVIII –

Tableau de corrélation des vibrations fondamentales dans le groupe de site et analyse du groupe Facteur

groupement $[\text{Mg}(\text{NH}_2)_4]^-$

Fonda- mentales	ion libre	groupe site	groupe Facteur
	Td	C₁	C_{2h}
ν_1	A₁		18 Ag R
ν_2	E		18 Bg R
ν_3	T₂		18 Au IR
ν_4	T₂		18 Bu IR
		9 A	72

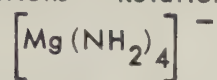
a

groupement $[\text{NH}_2]^-$

Fonda- mentales	ion libre	groupe site	groupe Facteur
	C_{2v}	C₁	C_{2h}
ν_a	A₁		24 Ag R
δ	A₁		24 Bg R
ν_s	B₂		24 Au IR
		3 A	96
			24 Bu IR

b

Translations - Rotations du groupement



Fonda- mentales	ion libre T_d	groupe site C₁	groupe Facteur C_{2h}
R	T₁		<u>12</u> Ag R
			<u>12</u> Bg R
T	T₂		<u>12</u> Au IR
			<u>12</u> Bu IR

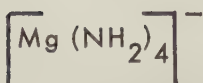
c

Translations du cation Rb^+

Fonda- mentales	groupe site C₁	groupe facteur C_{2h}
T_(x,y,z)	A <u>48</u>	<u>12</u> Ag R <u>12</u> Bg R <u>12</u> Au IR <u>12</u> Bu IR

d

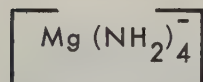
Tables de corrélation donnant le nombre de fréquences actives dans l'hypothèse de gaz orienté



Fondamentales	Ion libre Td	Site C ₁	Facteur Groupe C _{2h}
	IR - R	IR - R	IR - R
ν_1	0 1	1 1	4 4
ν_2	0 1	1 1	8 8
ν_3	1 1	1 1	12 12
ν_4	1 1	1 1	12 12



Fondamentales	Ion libre Td	Site C ₁	Facteur Groupe C _{2h}
	IR - R	IR - R	IR - R
$\nu_1 (\nu_s)$	1 0	1 1	16 16
$\nu_2 (\delta)$	1 0	1 1	16 16
$\nu_3 (\nu_a)$	1 0	1 1	16 16



- Translations et rotations

Fondamentales	Ion libre Td	Site C ₁	Facteur Groupe C _{2h}
	IR - R	IR - R	IR - R
R	0 1	1 1	12 12
T	1 1	1 1	12 12

Translations - Rb⁺

Fondamentales	Ion libre	Site	Facteur Groupe
	IR - R	IR - R	IR - R
T (x, y, z)	1 0	1 1	24 24

groupement [Al(NH₂)₄]⁻

Fonda- mentales	ion libre Td	groupe site Cs	groupe facteur D2h
ν_1	A₁		6 Ag R
ν_2	E		3 B1g R
ν_3	T₂		6 B2g R
ν_4	T₂		3 B3g R
			3 Au
			6 B1u IR
			3 B2u IR
			6 B3u IR

a

groupement (NH₂)⁻ dans le site Cs

Fonda- mentales	C_{2v}	Cs	D2h
ν_s	A₁		4 Ag R
δ	A₁		2 B1g R
ν_a	B		4 B2g R
			2 B3g R
			2 Au
			4 B1u IR
			2 B2u IR
			4 B3u IR

groupement (NH₂)⁻ dans le site C₁

Fonda- mentales	C_{2v}	C₁	D2h
ν_s	A₁		3 Ag R
δ	A₁		3 B1g R
ν_a	B₂		3 B2g R
			3 B3g R
			3 Au
			3 B1u IR
			3 B2u IR
			3 B3u IR

b

Translations - Rotations du groupement $\left[\text{Al}(\text{NH}_2)_4 \right]^-$

Fonda- mentales	ion libre Td	groupe site Cs	groupe facteur D_{3h}
R	T₁	3 A' 12	3 A_g R 3 B_{1g} R 3 B_{2g} R 3 B_{3g} R
T	T₂	3 A'' 12	3 A_u 3 B_{1u} IR 3 B_{2u} IR 3 B_{3u} IR

c

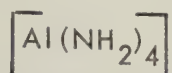
Translations du cation K^+

Fonda- mentales	groupe site Cs	groupe facteur D_{3h}
T_(x,y)	— A' 8	2 A_g R 1 B_{1g} R 2 B_{2g} R 1 B_{3g} R
T_(z)	— A'' 4	1 A_u 2 B_{1u} IR 1 B_{2u} IR 2 B_{3u} IR

d

- TABLEAU XXXXI -

Tables de corrélation donnant le nombre de fréquences actives dans l'hypothèse de gaz orienté.



Fondamentales	Ion libre Td	Site Cs	Facteur Groupe D _{2h}
	IR - R	IR - R	IR - R
ν_1	0 1	1 1	2 2
ν_2	0 1	2 2	(2+1) (2+2)
ν_3	1 1	3 3	(4+1) (4+2)
ν_4	1 1	3 3	(4+1) (4+2)
			<u>15</u> <u>18</u>



Fondamentales	Ion libre C _{2v}	Site Cs	Facteur Groupe D _{2h}
	IR - R	IR - R	IR - R
ν_1 (ν_s)	1 0	1 1	2 4
ν_2 (δ)	1 0	1 1	4 4
ν_3 (ν_a)	1 1	1 1	4 4
			<u>10</u> <u>12</u>



Fondamentales	Ion libre C _{2v}	Site C ₁	Facteur Groupe D _{2h}
	IR - R	IR - R	IR - R
ν_1 (ν_s)	1 0	1 1	3 4
ν_2 (δ)	1 0	1 1	3 4
ν_3 (ν_a)	1 1	1 1	3 4
			<u>9</u> <u>12</u>

Translations rotations $Al(NH_2)_4^-$

Fondamentales	ion libre Td	Groupe site Cs	Groupe facteur D _{2h}
	IR - R	IR - R	IR - R
R (T ₁)	0 1	1 1	4 6
T (T ₂)	1 1	1 1	5 6

Translations de K⁺

Fondamentales	Groupe site Cs	Groupe facteur D _{2h}
	IR - R	IR - R
T (x, y)	1 1	4 4
T (z)	1 1	1 2

groupement $\left[\text{Al}(\text{NH}_2)_4 \right]^-$

Fonda- mentales	ion libre Td	groupe site C₂	groupe facteur D₂⁵
ν_1	A₁		5 A
ν_2	E		5 B₁ IR, R
ν_3	T₂		4 B₂ IR, R
ν_4	T₂		4 B₃ IR, R

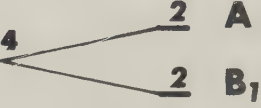
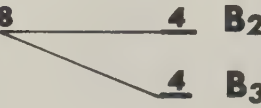
a

groupement (NH₂)⁻

Fonda- mentales	ion libre C_{2v}	groupe site C₁	groupe facteur D₂⁵
ν_s	A₁		12 A
δ	A₁		12 B₁ IR, R
ν_a	B₂		12 B₂ IR, R
			12 B₃ IR, R

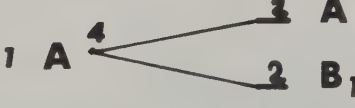
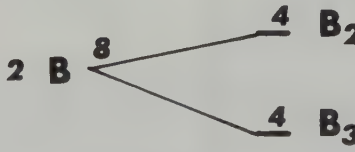
b

Rotations, Translations du groupement $\left[\text{Al}(\text{NH}_2)_4 \right]^-$

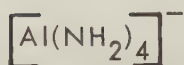
Fonda- mentales	ion libre	groupe site	groupe facteur	
	T_d	C₂	D₂⁵	
R	T₁			A B₁ IR,R
T	T₂			B₂ IR,R B₃ IR,R

c

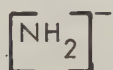
Translations du cation K^+

Fonda- mentales	groupe site C₂	groupe facteur D₂⁵
T_(z)		A B₁ IR,R
T_(x,y)		B₂ IR,R B₃ IR,R

d



Fondamentales	Ion libre Td	Groupe site C ₂	Groupe facteur D _{2h}
	IR - R	IR - R	$\underbrace{IR - R}$
$\nu_1 (A_1)$	0 1	1 1	2
$\nu_2 (E)$	0 1	1 1	4
$\nu_3 (T_2)$	1 1	1 1	10
$\nu_4 (T_2)$	1 1	1 1	10



Fondamentales	Ion libre	Groupe site C ₁	Groupe facteur
	IR - R	IR - R	$\underbrace{IR - R}$
$\nu_1 (\nu_s)$	1 0	1 1	12
$\nu_2 (\delta)$	1 0	1 1	12
$\nu_3 (\nu_a)$	1 1	1 1	12



Fondamentales	Ion libre Td	Groupe site C ₂	Groupe facteur D _{2h}
	IR - R	IR - R	$\underbrace{IR - R}$
R (T ₁)	0 1	1 1	5
T (T ₂)	1 1	1 1	5



Fondamentales	Groupe site C ₂	Groupe facteur D _{2h}
	IR - R	$\underbrace{IR - R}$
T (z)	1 1	2
T (x, y)	1 1	2



— TABLEAU XXXIV —

groupement $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$

Fonda- mentales	ion libre T_d	groupe site S₄	groupe facteur C_{4h}
ν_1	A₁	2 A	4 Ag R
ν_2	E	3 B	6 Bg R
ν_3	T₂	2 E	4 Au IR
ν_4	T₂	2 E	4 Eg R
			2 Eu IR

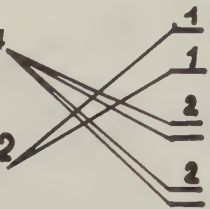
a

groupement $(\text{NH}_2)^-$

Fonda- mentales	ion libre C_{2v}	groupe site C₁	groupe facteur C_{4h}
ν_s	A₁	3 A	24 Ag R
δ	A₁	3 A	24 Bg R
ν_a	B₂	3 A	24 Au IR
			3 Bu
			3 Eg R
			3 Eu IR

b

Translations - Rotations du groupement $\left[\text{Al}(\text{NH}_2)_4 \right]^-$

Fonda- mentales	ion libre	groupe site		groupe facteur	
	T_d	S₄	C_{4h}		
R	T₁			Ag Bu Au Bg	R IR R
T	T₂			Eg Eu	R IR

c

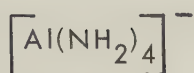
Translation du cation Cs^+ .

Fonda- mentales	groupe site	groupe facteur
	C₄	C_{4h}
T_(z)		R IR
T_(x,y)		R R IR

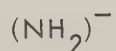
d

- TABLEAU XXXXV -

Tables de corrélation donnant le nombre de fréquences actives dans l'hypothèse de gaz orienté.



Fondamentales	Ion libre T_d	Site S_4	Fact. Groupe C_{4h}
	IR - R	IR - R	IR - R
$\nu_1 (A_1)$	0 1	0 1	0 1
$\nu_2 (E)$	0 1	1 1	1 2
$\nu_3 (T_2)$	1 1	2 1	2 2
$\nu_4 (T_2)$	1 1	2 1	2 2
			$\overline{5}$ $\overline{7}$



Fondamentales	Ion libre C_{2v}	Site C_1	Fact. Groupe C_{4h}
	IR - R		IR - R
$\nu_1 (\nu_s)$	1 0	1 1	2 3
$\nu_2 (\delta)$	1 0	1 1	2 3
$\nu_3 (\nu_a)$	1 1	1 1	2 3
			$\overline{6}$ $\overline{9}$



Fondamentales		Site C_4	Fact. Groupe C_{4h}
		IR - R	IR - R
T (x)		1 1	1 1
T (y, z)		1 1	1 1
			$\overline{2}$ $\overline{2}$



Fondamentales	Ion libre	Site S_4	Fact. Groupe C_{4h}
	IR - R	IR - R	IR - R
R	0 1	1 2	1 2
T	1 1	2 1	2 2
			$\overline{3}$ $\overline{4}$

II - ATTRIBUTION DES BANDES DE VALENCE DU GROUPEMENT $(\text{NH}_2)^-$

Dans le cas d'un groupement C_{2v} , nous avons trois vibrations fondamentales. Le spectre des dérivés deutériés nous a permis d'attribuer les bandes par l'application de la règle du produit de Teller-Redlich (44) aux vibrations A_1 et B_2 .

L'équation générale donnant le rapport des fréquences entre un produit et son homologue isotopique est la suivante :

$$\prod_{k=1}^{3n-6} \frac{\omega'_k}{\omega_k} = \prod_{i=1}^{3n} \left(\frac{m_i}{m'_i} \right)^{1/2} \left(\frac{M'}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{I'_x I'_y I'_z}{I_x I_y I_z} \right)^{1/2}$$

ω'_k et ω_k représentent les fréquences des vibrations du composé initial et de son dérivé isotopique ;

m_i et m'_i sont les masses des atomes d'hydrogène et de deutérium (dans notre cas) ;

M et M' sont les masses des groupements NH_2 et ND_2

I_i et I'_i sont les moments d'inertie.

Nous avons donc pour les deux vibrations A_1

$$\frac{\omega'_1 \cdot \omega'_2}{\omega_1 \cdot \omega_2} = \left(\frac{m_H \cdot m_H}{m_D \cdot m_D} \cdot \frac{M'}{M} \right)^{1/2} = 0,530$$

et pour la vibration B_2

$$\frac{\omega'_3}{\omega_3} = \left(\frac{m_H}{m_D} \cdot \frac{m_N + 2 m_D \sin^2 \alpha/2}{m_N + 2 m_H \sin^2 \alpha/2} \right)^{1/2} = 0,738$$

Les valeurs expérimentales que nous obtenons :

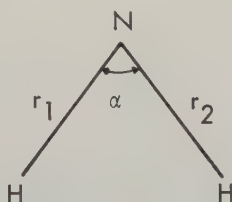
$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = 0,538 \quad \frac{\omega_3}{\omega_2} = 0,741$$

permettent de considérer les vibrations de valence antisymétrique ν_a comme étant du type B_2 et les vibrations de valence symétrique ν_s et de déformation δ comme étant de type A_1 .

III - CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE DU GROUPEMENT $(NH_2)^-$

Nous supposons dans ces calculs l'ion $(NH_2)^-$ isolé du reste du réseau et mécaniquement stable.

Au cours de la vibration du groupement NH_2 , le mouvement des atomes X - Y peut être décrit à l'aide de trois coordonnées internes exprimant les variations δr_1 , δr_2 des distances N-H et la variation $\delta \alpha$ de l'angle H-N-H.



$$\begin{aligned} s_1 &= \delta r_1 \text{ (Å)} && \text{à l'équilibre} \\ s_2 &= \delta r_2 \text{ (Å)} && r_1 = r_2 = r_e \\ s_3 &= \delta \alpha \cdot r_e \text{ (Å)} \end{aligned}$$

Dans s_3 on a multiplié $\delta \alpha$ par r_e pour avoir les mêmes unités.

Dans l'hypothèse d'un champ de forces de valence harmonique, c'est-à-dire correspondant à des mouvements de faible amplitude au voisinage de la position d'équilibre, l'énergie potentielle du groupement s'écrit en termes de coordonnées internes :

$$2V = f_r (\delta r_1^2 + \delta r_2^2) + f_\alpha (r_e \delta \alpha)^2 + 2 f_{rr} \delta r_1 \delta r_2 + 2 f_{r\alpha} (r_e \delta \alpha) (\delta r_1 + \delta r_2)$$

soit en notation matricielle

$$2V = \begin{vmatrix} \delta r_1 & \delta r_2 & \delta r_e \end{vmatrix} \begin{vmatrix} f_r & f_{rr} & f_{r\alpha} \\ & f_r & f_{r\alpha} \\ & & f_\alpha \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \delta r_1 \\ \delta r_2 \\ r_e \delta \alpha \end{vmatrix}$$

La matrice G prend la forme

$$G = \begin{vmatrix} \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_N} & \frac{\cos \alpha}{m_N} & \frac{-\sin \alpha}{m_N} \\ & \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_N} & \frac{-\sin \alpha}{m_N} \\ \text{sym.} & & \frac{2}{m_H} + \frac{2(1 - \cos \alpha)}{m_N} \end{vmatrix}$$

En introduisant les coordonnées de symétrie, combinaisons linéaires des précédentes, nous avons :

pour les vibrations de type A_1

$$A_1 \begin{cases} S_1 \text{ Val.} = \frac{1}{\sqrt{2}} \delta r_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \delta r_2 + 0 r_e \delta \alpha \\ S_2 \text{ Déf.} = 0 \delta r_1 + 0 \delta r_2 + r_e \delta \alpha \end{cases}$$

pour la vibration de type B_2

$$B_2 \left\{ \begin{array}{l} S_3 \\ \text{Val.} \end{array} \right. = \frac{1}{\sqrt{2}} \delta r_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \delta r_2 + 0 r_e \delta \alpha$$

Les coefficients des équations précédentes constituent les termes d'une matrice orthogonale U. L'énergie potentielle s'écrit alors :

$$2V = F_{11} S_1^2 + F_{22} S_2^2 + 2F_{12} S_1 S_2 + F_{33} S_3^2 \quad (1)$$

$$\text{ou } 2V = S^t \cdot F \cdot S$$

dans cette expression, les coefficients F_{ij} termes de la matrice F peuvent s'exprimer en fonction des constantes de force liées aux coordonnées internes.

$$\begin{array}{ll} F_{11} = f_r + f_{rr} & F_{22} = f_\alpha \\ F_{33} = f_r - f_{rr} & F_{12} = \sqrt{2} \cdot f_{r\alpha} \end{array}$$

L'énergie cinétique dans un tel système de coordonnées s'écrit :

$$\begin{aligned} 2T = & \left(G_{11}^{-1} \right) \frac{ds_1}{dt} + \left(G_{22}^{-1} \right) \frac{ds_2}{dt} + 2 \left(G_{12}^{-1} \right) \frac{ds_1}{dt} \cdot \frac{ds_2}{dt} \\ & + \left(G_{33}^{-1} \right) \frac{ds_3}{dt} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\text{soit } 2T = S^t \cdot G \cdot S$$

Les matrices F et G obtenues en termes de coordonnées de symétrie sont évaluées à partir de U

$$U = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{vmatrix}$$

$$F = \begin{vmatrix} fr + frr & \sqrt{2} fr\alpha & 0 \\ \sqrt{2} fr\alpha & f\alpha & 0 \\ 0 & 0 & fr - frr \end{vmatrix}$$

$$G = \begin{vmatrix} \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_N} (1 + \cos \alpha) & \frac{-\sqrt{2} \sin \alpha}{m_N} & 0 \\ \frac{2 \sin \alpha}{m_N} & \frac{2}{m_H} + \frac{2}{m_N} (1 - \cos \alpha) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_H} - \frac{1}{m_N} (1 - \cos \alpha) \end{vmatrix}$$

où m_H et m_N sont respectivement les masses de l'atome d'hydrogène et de l'atome d'azote.

L'application des expressions (1) et (2) à l'équation de Lagrange :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial T}{\partial S_i} \right) + \left(\frac{\partial U}{\partial S_i} \right) = 0 \quad \text{avec} \quad S_i = \frac{dS_i}{dt}$$

mène à l'équation matricielle :

$$\left| F - G^{-1} \lambda \right| = 0 \quad (3)$$

en multipliant cette équation par le déterminant de la matrice G

$$\left| G F - E \lambda \right| = 0 \quad (4)$$

avec $\lambda = 4 \pi^2 \nu^2$

ν étant exprimé en cycles par seconde.

L'équation matricielle (4) conduit aux équations (5), (6)

$$\begin{aligned} \lambda^2 - \lambda (F_{11} G_{11} + F_{22} G_{22} + 2 F_{12} G_{12}) + (F_{11} F_{22} - F_{12}^2) \\ + (G_{11} G_{12} - G_{12}^2) = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\lambda = F_{33} G_{33} \quad (6)$$

où $\lambda = \frac{4 \pi^2 C^2 \nu^2}{N}$

les masses étant exprimées en atomes grammes, les fréquences en cm^{-1} ,
C'est la vitesse de la lumière, N le nombre d'Avogadro.

Dans le cas du groupement NH_2^- , plusieurs simplifications peuvent intervenir :

— les interactions liaisons-angles sont très faibles, nous pouvons les négliger. Les équations générales deviennent alors :

$$\lambda^2 - \lambda (F_{11} G_{11} + F_{22} G_{22}) + F_{11} F_{22} (G_{11} G_{22} - G_{12}^2) = 0 \quad (7)$$

$$\lambda = F_{33} G_{33} \quad (8)$$

— le terme G_{12}^2 est très faible devant le produit $G_{11} G_{22}$. Ceci est dû à la faible masse de l'hydrogène devant la masse de l'azote.

$$\lambda^2 - \lambda (F_{11} G_{11} + F_{22} G_{22}) + F_{11} F_{22} G_{11} G_{22} = 0$$

$$\text{soit } (\lambda - F_{11} G_{11}) (\lambda - F_{22} G_{22}) = 0 \quad (9)$$

Les racines des équations (8) et (9) correspondent aux trois vibrations v_1, v_2, v_3 , ces racines doivent vérifier l'équation :

$$\lambda_i = F_{ii} G_{ii}$$

Nous avons donc le système d'équations :

$$\lambda_1 = \frac{4\pi^2 C^2 v_1^2}{N} = (f_r + f_{rr}) \left(\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_N} (1 + \cos \alpha) \right)$$

$$\lambda_2 = \frac{4\pi^2 C^2 v_2^2}{N} = f_\alpha \left(\frac{2}{m_H} + \frac{2}{m_N} (1 - \cos \alpha) \right)$$

$$\lambda_3 = \frac{4\pi^2 C^2 v_3^2}{N} = (f_r - f_{rr}) \left(\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_N} (1 - \cos \alpha) \right)$$

En résolvant ce système d'équations par rapport aux constantes de force, nous pouvons écrire, en introduisant les masses réduites et l'angle $\alpha/2$

$$k_{rr} = \frac{2\pi^2 C^2}{N} \left[\frac{v_1^2}{\mu_H + 2\mu_N \cos^2 \alpha/2} - \frac{v_2^2}{\mu_H + 2\mu_N \sin^2 \alpha/2} \right]$$

$$k_r = \frac{2\pi^2 C^2}{N} \left[\frac{\nu_3^2}{\mu_H + 2\mu_N \sin^2 \alpha/2} + \frac{\nu_1^2}{\mu_H + 2\mu_N \cos^2 \alpha/2} \right]$$

$$\frac{k_\alpha}{I^2} = \frac{2\pi^2 C^2}{N} \left[\frac{\nu_1^2}{\mu_H + 2\mu_N \sin^2 \alpha/2} \right]$$

connaissant les vibrations ν_1 , ν_2 , ν_3 et l'angle α , ce système peut être résolu.

Les résultats relatifs à nos composés sont rassemblés dans le tableau suivant (tableau XXXXVI).

— TABLEAU XXXXVI —

Constantes de force du groupement $(\text{NH}_2)^-$

Composé	k_{rr} md. Å ⁻¹	k_{r_o} md. Å ⁻¹	k_a/l^2 md. Å ⁻¹
$\text{Na}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ $\left\{ \begin{array}{l} a : \\ b : \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,026 \\ 0,022 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,05 \\ 5,87 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,65 \\ 0,65 \end{array} \right.$
$\text{K}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ $\left\{ \begin{array}{l} a : \\ b : \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,022 \\ 0,021 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,03 \\ 5,81 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,67 \\ 0,67 \end{array} \right.$
$\text{Rb}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ $\left\{ \begin{array}{l} a : \\ b : \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,022 \\ 0,022 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5,99 \\ 5,87 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,67 \\ 0,67 \end{array} \right.$
$\text{Cs}_2 \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$	0,022	5,89	0,66
$\text{Li Al}(\text{NH}_2)_4$ $\left\{ \begin{array}{l} a : \\ b : \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,024 \\ 0,022 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,29 \\ 6,35 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,68 \\ 0,68 \end{array} \right.$
$\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$	0,023	6,17	0,69
$\text{K Al}(\text{NH}_2)_4^\alpha$	0,024	6,24	0,68
$\text{K Al}(\text{NH}_2)_4^\beta$	0,024	6,25	0,67
$\text{Rb Al}(\text{NH}_2)_4$	0,024	6,23	0,67
$\text{Cs Al}(\text{NH}_2)_4$	0,024	6,21	0,67
$\text{Ca Al}(\text{NH}_2)_5$ $\left\{ \begin{array}{l} a : \\ b : \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,024 \\ 0,023 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,27 \\ 6,16 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,68 \\ 0,68 \end{array} \right.$
$\text{Sr Al}_2(\text{NH}_2)_8$	0,024	6,22	0,67
$\text{Ba Al}_2(\text{NH}_2)_8$	0,023	6,21	0,69
$\text{Ca}_3 \text{Al}_5(\text{NH}_2)_{21}$ $\left\{ \begin{array}{l} a : \\ b : \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,023 \\ 0,022 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,21 \\ 5,98 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,69 \\ 0,69 \end{array} \right.$
$\text{Ca}_4 \text{Al}_7(\text{NH}_2)_{29}$ $\left\{ \begin{array}{l} a : \\ b : \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,023 \\ 0,022 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,15 \\ 5,86 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,69 \\ 0,69 \end{array} \right.$

CONCLUSIONS

Ces résultats permettent de tirer un certain nombre de conclusions que l'on peut énoncer d'une part sous la forme de commentaires généraux, concernant les propriétés générales des dérivés considérés, et d'autre part, sous la forme de commentaires propres à diverses séries particulières.

1 - Commentaires généraux :

On peut noter que dans chaque série, la constante de force k_r décroît du lithium au césium, ou du calcium au baryum (fig. 26). Ce fait est en relation directe avec l'électropositivité croissante du cation et est tout à fait conforme avec l'existence d'une plus grande mobilité vibrationnelle dans les réseaux les plus ioniques.

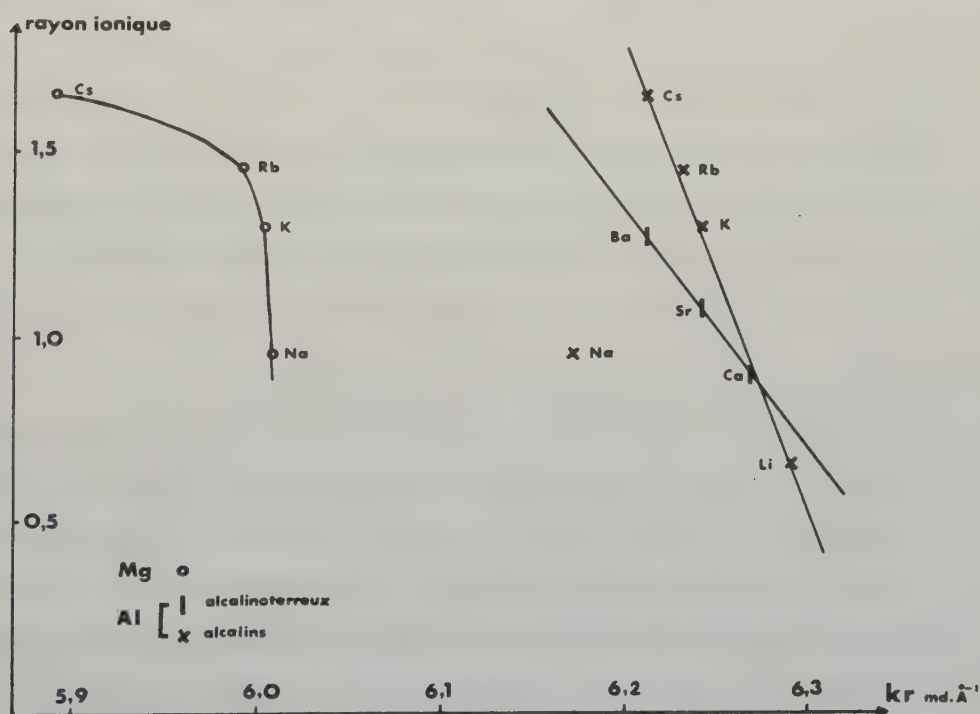


Fig. 26.- Variation de la constante de force en fonction du rayon ionique

Les constantes de force évoluent assez peu dans chaque série, témoignant par là du fait que l'influence essentielle sur les vibrations N - H n'est pas celle de l'alcalin mais celle de l'élément coordinateur central ; le rôle est tenu ici par l'aluminium et le magnésium au sein des tétraèdres $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$ et $\text{Mg}(\text{NH}_2)_4^{--}$. Cette remarque est d'un intérêt certain, la position dans l'échelle des fréquences des vibrations N - H étant alors susceptible de renseigner indirectement sur la liaison métal-azote contigüe. En fait, ce que l'on atteint évidemment de cette façon, ce n'est pas tellement la connaissance précise d'une liaison métal-azote donnée, mais bien plutôt le sens d'évolution de cette liaison dans une série de dérivés.

L'étude des amidures alcalins, alcalinoterreux et celle d'autre part d'amidures présentant une liaison métal-azote à caractère covalent plus marqué, tels que AlO NH_2 , $\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$, $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$, $\text{K}_2 \text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ montre une évolution régulière de la constante de force de valence de l'ion NH_2^- en fonction de la nature de la liaison métal-azote. Pour une liaison essentiellement ionique comme dans le cas de l'amidure de césium, la constante est faible alors qu'elle est forte pour une liaison à caractère covalent marqué. Il y a une évolution de la valeur de la constante de force en relation directe avec l'accentuation du caractère covalent. Si on rapproche par ailleurs ces résultats de ceux qui ont été obtenus pour les groupements NH_3 , NH_2^- , NH^{--} dans des composés ayant le même cation et où k_r varie dans le sens $k_{r\text{NH}_3} > k_{r\text{NH}_2^-} > k_{r\text{NH}^{--}}$, il semble absolument logique de relier la variation de la constante de force de valence à la charge électro-nique de l'azote. De l'ensemble des études réalisées sur les amidures, il ressort que l'on peut classer les éléments métalliques dans un certain ordre, en fonction du caractère plus ou moins covalent de la liaison métal-azote. Cette classification a été particulièrement bien rendue apparente par Bouclier et Hagenmuller qui ont proposé de tracer la courbe $k_r = f\left(\frac{Ze}{r^2}\right)$ où l'on fait intervenir à la fois la charge et la taille du cation (fig. 27).

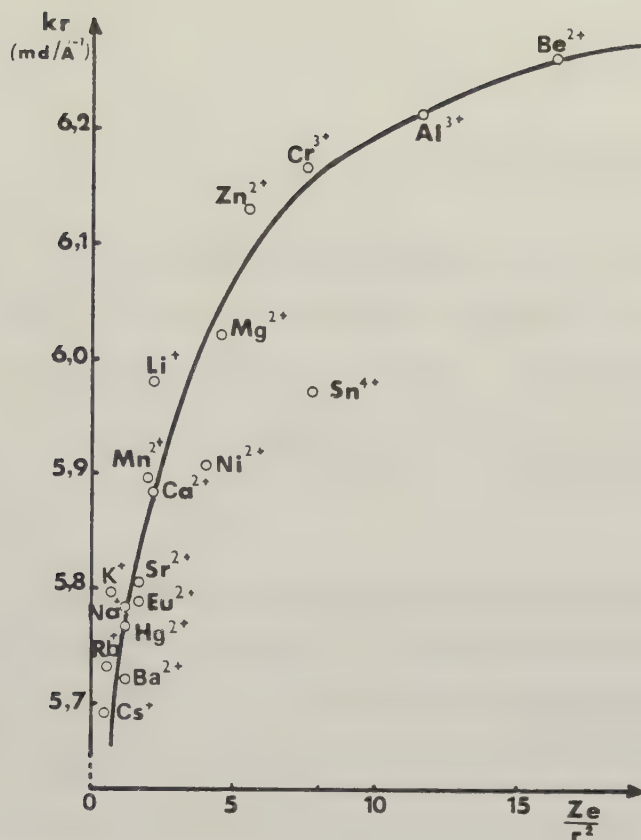


Fig. 27.- Variation de la constante de force en fonction du pouvoir polarisant

Nos points (Al, Mg) et ceux obtenus au laboratoire à partir des séries $M \text{Be}(\text{NH}_2)_3$, $M_2 \text{Mn}(\text{NH}_2)_4$, $M_2 \text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ ont été placés sur la courbe. Pour un atome très polarisant par exemple comme le béryllium, la liaison métal-azote est fortement covalente, le doublet de l'azote est très délocalisé, la charge portée par cet atome est faible et ceci entraîne une constante de force élevée.

Les valeurs voisines des constantes de force k_r laissent présumer d'une impossibilité de prévoir un ordre pour les températures de début de dégradation thermique dans chaque série. Nous reviendrons sur ce point au chapitre VI.

La constante k_α est très faible et semble indépendante à la fois de l'élément coordinateur central et du métal alcalin ($k_\alpha \approx 0,68 \text{ md } \text{\AA}^{-1}$). Ceci démontre l'absence de liaisons "hydrogène" dans nos dérivés, résultat que laissait prévoir la finesse des bandes des spectres infrarouge.

2 - Commentaires particuliers :

Les points bien alignés dans le cas des amidoaluminates alcalinoterreux sont une nouvelle preuve de l'isotypie structurale qui semble exister dans cette famille.

Pour $M_2 Mg(NH_2)_4$ il n'y a pas semble-t-il d'isotypie aussi nette dans la série.

Dans les amidoaluminates alcalins, la continuité structurale déjà envisagée transparaît à nouveau ici. Toutefois, le point relatif au composé du sodium présente un écart sensible à la droite de variation. Ce phénomène, déjà constaté dans le cas des amidures alcalins (22), a été rapproché dans ce cas du fait que l'ion $(NH_2)^-$ possède dans l'amidure $Na NH_2$ un rayon apparent beaucoup plus faible qu'au sein des autres amidures.

■■■■■■■

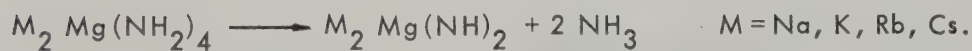
CHAPITRE VI

ETUDE DES DEGRADATIONS THERMIQUES

Les dérivés préparés ne sont pas très stables thermiquement. Ils se décomposent sous vide à température peu élevée en menant tour à tour à des imidures et à des nitrures.

I - DECOMPOSITION THERMIQUE DES PHASES $M_2 Mg(NH_2)_4$.

Chauffées sous vide, les phases $M_2 Mg(NH_2)_4$ perdent de l'ammoniac. Dans tous les cas, un palier de poids constant se manifeste et correspond au départ de deux moles NH_3 . L'analyse chimique des produits résiduels obtenus alors confirme les résultats de la dégradation thermique et permet, en accord avec la perte de poids et le volume NH_3 dégagé, de leur attribuer la formule $M_2 Mg(NH)_2$ selon la réaction générale.



En-dehors de ce caractère constant, la dégradation thermique de chaque dérivé comporte un certain nombre de caractéristiques propres :

1 - Cas de $\text{Na}_2 \text{Mg} (\text{NH}_2)_4$:

La décomposition sous vide commence à 80°C (fig. 28). Elle mène à l'imidure $\text{Na}_2 \text{Mg} (\text{NH})_2$ qui est stable jusqu'à 200°C . Au-delà de cette température, cet imidure se décompose à son tour. Le résidu de dégradation est du nitrure de magnésium, cependant que l'alcalin se dépose en miroir sur le tube réactionnel. $\text{Na}_2 \text{Mg} (\text{NH})_2$ est amorphe aux rayons X.

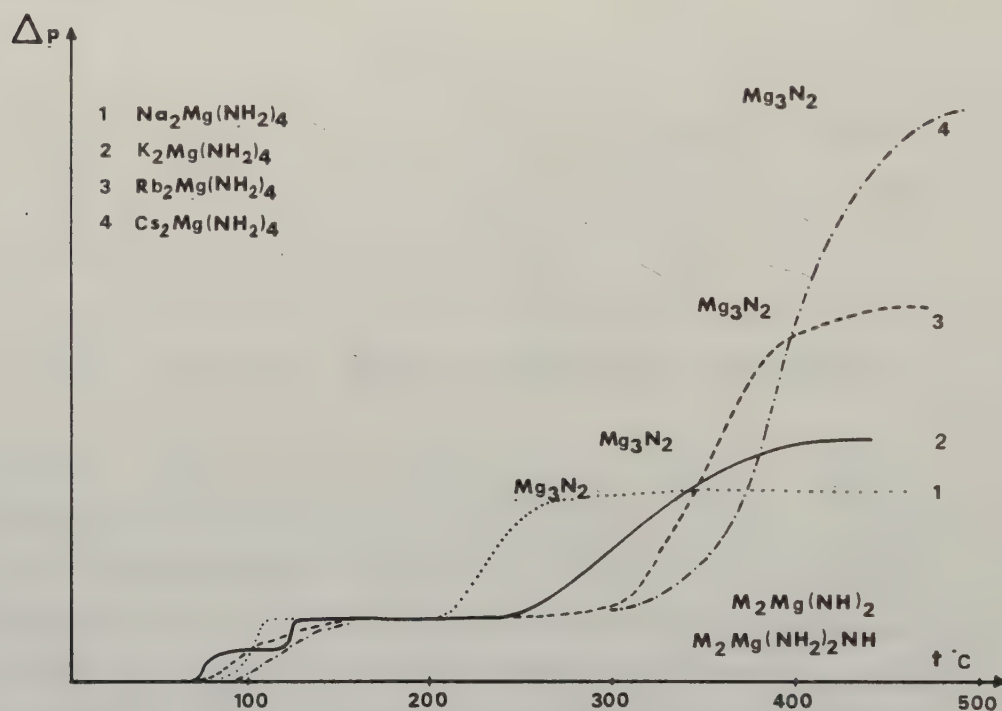


Fig. 28.- Dégradation thermique des phases $\text{M}_2\text{Mg} (\text{NH}_2)_4$.

2 - Cas de $\text{K}_2 \text{Mg} (\text{NH}_2)_4$:

Chauffé sous vide, $\text{K}_2 \text{Mg} (\text{NH}_2)_4$ perd une première mole NH_3 dès 70°C , une deuxième à 120°C (fig. 28). L'imidoamidure $\text{K}_2 \text{Mg} (\text{NH}_2)_2 (\text{NH})$ et l'imidure $\text{K}_2 \text{Mg} (\text{NH})_2$ formés successivement au cours de ce processus de dégradation sont cristallisés ; le tableau XXXXVII en donne les spectres Debye-Scherrer. Au-delà de 250°C , $\text{K}_2 \text{Mg} (\text{NH})_2$ se décompose en menant à $\text{Mg}_3 \text{N}_2$, le potassium se déposant sur le tube réactionnel.

- TABLEAU XXXXVII -

$K_2Mg(NH_2)_2 \cdot NH_3$		$K_2Mg(NH_2)_2$	
d A	I	d A	I
5,54	tf	3,99	f
4,79	M	3,72	f
3,08	M	3,50	f
3,00	M	3,30	f
2,684	m	3,19	tf
2,570	f	3,129	f
2,500	f	2,919	F
2,336	f	2,684	F
2,298	tf	2,431	f
2,090	f	2,307	f
2,005	m	2,175	ttf
1,890	tf	2,109	F
1,833	tf	1,975	m
1,644	tf	1,899	ttf
1,572	f	1,832	tf
		1,454	tf
		1,381	tf
		1,343	f

3 - Cas de $Rb_2Mg(NH_2)_4$:

Le départ d'ammoniac intervient à 70°C. Deux moles NH_3 partent par motif $Rb_2Mg(NH_2)_4$ pour mener à l'imidure obtenu entre 180 et 280°C (fig. 28). Cependant, ces deux moles ne jouent pas des rôles identiques : une cassure dans la courbe de dégradation à 110°C correspond au départ de la première. Quelles qu'aient été les conditions expérimentales, vitesses de chauffe extrêmement lentes, essais sous pression d'ammoniac

d'une atmosphère, il n'a pas été possible de caractériser alors un composé défini. Le changement de pente semble traduire en fait une vitesse de décomposition différente mettant en évidence deux processus d'élimination de l'ammoniac. Nous discuterons des hypothèses suggérées par ce schéma en fin de ce chapitre en relation avec les spectres infra-rouge et la structure de $\text{Rb}_2 \text{Mg} (\text{NH}_2)_4$.

L'imidure $\text{Rb}_2 \text{Mg} (\text{NH})_2$, dont nous donnons le spectre de poudre au tableau XXXXVIII, se décompose à son tour au-delà de 280°C en menant au nitrure de magnésium avec dépôt de l'alcalin sur le tube de dégradation.

– TABLEAU XXXXVIII –

$\text{Rb}_2 \text{Mg} (\text{NH})_2$			
d Å	I	d Å	I
6,91	M	2,226	f
6,53	tf	2,175	tf
5,35	tf	2,104	F
4,59	tf	1,978	tf
4,39	f	1,949	tf
4,24	tf	1,912	F
3,93	m	1,845	f
3,54	f	1,822	f
3,45	M	1,785	m
3,025	F	1,737	f
2,900	M	1,695	f
2,864	M	1,652	tf
2,824	M	1,617	m
2,680	f	1,588	f
2,603	tf	1,543	f
2,440	M	1,513	tf
2,380	F	1,490	F
2,304	F	1,217	f

4 - Cas de $\text{Cs}_2 \text{Mg} (\text{NH}_2)_4$:

Le départ de deux moles NH_3 à 80°C conduit à l'imidure amorphe $\text{Cs}_2 \text{Mg} (\text{NH})_2$. Celui-ci est stable jusqu'à 310°C (fig. 28). Au-delà, il se décompose en menant encore au nitrure $\text{Mg}_3 \text{N}_2$ avec départ de l'alcalin.

Les quantités très faibles de $\text{Cs Mg} (\text{NH}_2)_3$, dont nous disposons, ne nous ont pas permis de réaliser une étude thermogravimétrique.

II - DEGRADATIONS THERMIQUES DES AMIDOALUMINATES ALCALINOTERREUX.

1 - Cas de $\text{Ca Al} (\text{NH}_2)_5$:

La décomposition sous vide est complexe. Elle comporte trois stades essentiels se traduisant sur les thermogrammes par des paliers de poids constant (fig. 29) :

– à 80°C , il y a perte d'une mole NH_3 par motif $\text{Ca Al} (\text{NH}_2)_5$:



– cet imidoamidure, amorphe aux rayons X, perd dès 100°C une demi-mole NH_3 :



Le nouveau dérivé est également amorphe aux rayons X.

– A 470°C , le départ d'une autre demi-molécule d'ammoniac conduit à un nouvel amido imidure, encore amorphe aux rayons X :



Très stable, Ca Al (NH)_2 ne se décompose sous vide qu'au-delà de 900°C

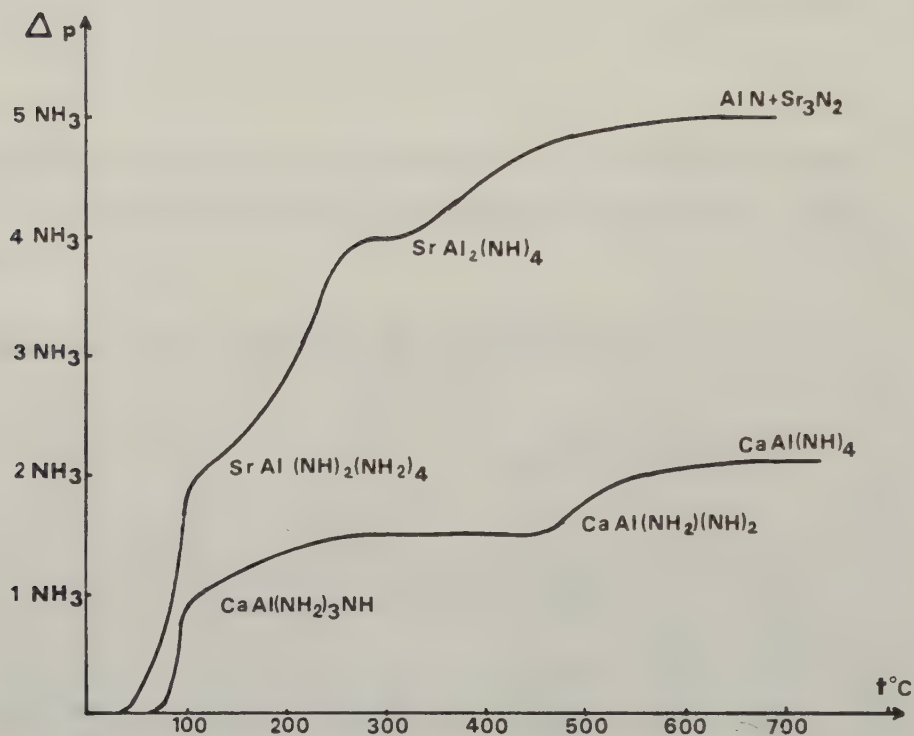


Fig. 29.- Dégradation thermique des amidoaluminates alcalinoterreux.

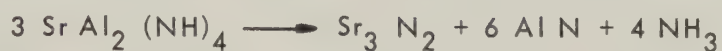
2 - Cas des amidoaluminates de strontium et de baryum : $\text{Sr Al}_2 (\text{NH}_2)_8$ et $\text{Ba Al}_2 (\text{NH}_2)_8$.

La dégradation thermique s'effectue de la même façon dans les deux cas (fig. 29). Elle est marquée par la formation successive d'un amidoimidoaluminate puis d'un imidoaluminate :



Le premier terme est obtenu à 60°C dans le cas du dérivé du strontium, le second à 100°C. Les températures correspondantes sont respectivement de 72°C et 108°C pour le dérivé du baryum. Ces différentes phases sont amorphes aux rayons X.

$\text{Sr Al}_2 (\text{NH})_4$ et $\text{Ba Al}_2 (\text{NH})_4$, peu stables se décomposent dès 330°C et 350°C respectivement : le résidu de dégradation est un mélange des nitrures Al N et $\text{M}_3 \text{N}_2$.



Le modèle identique de dégradation thermique, les spectres infrarouge analogues, militent en faveur d'une identité structurale des deux amidoaluminates.

Toutes nos dégradations thermiques ont également été reprises sous pression d'ammoniac d'une atmosphère. En opérant ainsi, nous pouvions espérer favoriser la formation de nouveaux dérivés et éventuellement de nitrures doubles : aucune de nos tentatives n'a été positive. Nous avons simplement constaté un déplacement des limites de stabilité vers des températures légèrement plus élevées.

III - SPECTROMETRIE D'ABSORPTION INFRAROUGE :

Il semblait intéressant de suivre les dégradations thermiques par spectrométrie d'absorption infrarouge. La formation d'imidures ou d'amido-imidures par décomposition thermique correspond en effet à l'élimination de molécules NH_3 entre groupements NH_2^- des édifices de départ. Deux séries de conclusions nous semblaient pouvoir être déduites des spectres infrarouge :

— nous avons établi au chapitre III l'existence dans un certain nombre de cas de groupements NH_2^- non équivalents dans la structure. Chaque type de groupement est caractérisé par des fréquences ν_a et ν_s particulières et bien isolées. Dès lors, les spectres infrarouge réalisés en cours de dégradation doivent établir la disparition de tel groupement NH_2^- plutôt que celle de tel autre.

— le départ d'ammoniac entraîne une rupture de liaisons N-H. Les températures de dégradation devraient donc pouvoir être reliées aux constantes de force des vibrations N-H.

En fait, l'étude des spectres infrarouge réalisés en cours de dégradation ne permet absolument pas d'avancer une interprétation des mécanismes qui interviennent. Les bandes d'absorption du groupement NH_2^- (nous avons considéré les plus caractéristiques ν_a, ν_s et δ), disparaissant progressivement, cependant que la vibration ν N-H du groupement $(\text{NH})^{2-}$ devient visible. Les constantes de force des vibrations N-H dans une série de dérivés homologues, tels que $\text{M}_2 \text{Mg} (\text{NH}_2)_4$ sont données au chapitre V, dans le cadre d'une étude de la liaison métal-azote dans ces dérivés. Leurs valeurs très voisines ne permettent pas de les relier aux températures de début de dégradation lesquelles sont également très voisines. Plusieurs observations font que ce résultat n'est guère surprenant :

— si un modèle structural commun peut être avancé pour décrire une série homologue, par exemple tétraèdres et ions M^+ dans le groupe $\text{M}_2 \text{Mg} (\text{NH}_2)_4$, il n'en reste pas moins vrai que de profondes différences existent d'un dérivé à l'autre, quant à la symétrie globale des édifices ou celle des environnements ponctuels. $\text{Rb}_2 \text{Mg} (\text{NH}_2)_4$ est une forme très distordue de $\text{Cs}_2 \text{Mg} (\text{NH}_2)_4$.

– la présence dans plusieurs cas de groupements NH_2^- , non équivalents : si cette observation permet de suggérer valablement quelques hypothèses pour un dérivé donné (chapitre III), il paraît difficile d'étendre ces conclusions d'un dérivé à un autre.

– les constantes de force des vibrations N-H, très voisines pour tous les termes d'une série ($\text{M}_2 \text{Mg} (\text{NH}_2)_4$), tendent à établir que l'influence prédominante vis-à-vis des groupements NH_2^- est celle du magnésium au sein des polyèdres $[\text{Mg} (\text{NH}_2)_4]^{--}$ et non celle de l'alcalin.

Une différence importante, d'ordre structural, existe entre les imidures $\text{M}_2 \text{Mg} (\text{NH})_2$ obtenus dans la série du magnésium et les imidures $\text{M Al} (\text{NH})_2$ caractérisés antérieurement par R. Brec à partir des amidoaluminates alcalins (40) : nos dérivés sont en effet cristallisés alors que ces derniers sont amorphes aux rayons X. La spectrométrie infrarouge apporte ici de précieuses indications.

Sur les spectres des phases $\text{M Al} (\text{NH})_2$, deux types de groupements $(\text{NH})^{2-}$ peuvent à chaque fois être caractérisés. Le tableau XXXXIX donne les fréquences ν N-H observées dans chaque cas.

– TABLEAU XXXXIX –

Composé	NH (I)	NH (II)
$\text{Na}_2 \text{Mg} (\text{NH})_2$	3225	3260
$\text{K}_2 \text{Mg} (\text{NH})_2$	3595	3670
$\text{Rb}_2 \text{Mg} (\text{NH})_2$	3580	3680
$\text{Ca Al} (\text{NH})_2$	3210	3260
$\text{Sr Al}_2 (\text{NH})_4$	3225	3275

Schmitz du Mont (41) a proposé pour $K V (NH)_2$ la configuration de haut polyèdre :



La reconnaissance de deux types de groupements $(NH)^{2-}$ dans les imidoaluminates suggère un type structural analogue pour ces dérivés :



Les fréquences $\nu (NH)$ observées dans le cas des imidures $M_2 Mg (NH)_2$ se situent à des valeurs nettement plus élevées (tableau XXXIX). Cette observation est en relation directe avec un état ionique plus marqué M^+ , Mg^{++} , $(NH)^{--}$, lequel autorise une meilleure organisation tridimensionnelle et explique l'obtention de formes cristallisées.

■■■■■■■■

CONCLUSION

Le faible développement de la chimie des amidures par rapport à celle des hydroxydes s'explique aisément par les grandes difficultés de préparation et de manipulation de ces phases. La première partie de notre travail a voulu apporter une réponse à ce problème. Nous nous sommes attachés à mettre au point des méthodes de synthèse simples et reproductibles.

La série des dérivés alcalins $M_2^I \text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ et celle des amidoaluminates alcalinoterreux ont été élaborées par réaction directe entre le magnésium et les solutions d'alcalins dans l'ammoniac liquide d'une part, entre l'aluminium et les solutions d'alcalinoterreux d'autre part. Ce processus, réalisé en tubes scellés à la température ordinaire, constitue en quelque sorte une méthode de synthèse ammonothermale qui a conduit dans tous les cas à des échantillons monocristallins.

Des réactions acido-basiques dans l'ammoniac liquide nous ont mené à d'autres types de dérivés : $\text{CsMg}(\text{NH}_2)_3$, $\text{Ca}_3\text{Al}_5(\text{NH}_2)_{21}$, $\text{Ca}_4\text{Al}_7(\text{NH}_2)_{29}$, $\text{CaAl}_2(\text{NH}_2)_8$, NH_3 .

Tous les édifices étudiés sont construits à partir de tétraèdres $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$ ou $[\text{Mg}(\text{NH}_2)_4]^{2-}$ et d'ions alcalins ou alcalinoterreux. Le résultat le plus important nous semble concerner la remarquable unité présentée par la série des amidoaluminates alcalins et alcalinoterreux. L'amido-

aluminate de césium joue au sein de l'ensemble un rôle privilégié. Il présente l'état le plus symétrique ce qui n'est guère surprenant d'ailleurs, les ions Cs^+ étant les plus gros. La structure de $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ peut être ainsi très simplement décrite en envisageant selon la direction (001) des files de tétraèdres $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$ alternant avec des rangées d'ions Cs^+ . Au sein des tétraèdres, les quatre distances Al-N sont égales (1,84 Å). A partir de ce dérivé, les autres types structuraux peuvent s'interpréter sur la base de deux possibilités d'évolution :

— dans la série des amidoaluminates alcalins, des dissymétries locales marquées se manifestent lorsque la taille de l'alcalin diminue. C'est ainsi que si l'on peut encore reconnaître des files de tétraèdres $[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]^-$ et des ions K^+ dans $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ forme α , les tétraèdres sont désormais déformés : dans ce cas précis on trouve deux distances Al-N à 1,836 Å et deux autres à 1,898 Å. Les spectres infrarouge étudiés antérieurement militent en faveur de déformations encore plus accentuées dans les dérivés du sodium et du lithium. $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ β peut s'interpréter comme étant une forme désordonnée de la variété α . Il n'y a plus de files régulières de tétraèdres. Par ailleurs les dissymétries du tétraèdre sont plus marquées que dans la variété α .

— dans la série des amidoaluminates alcalinoterreux, un sur deux des sites du césium sont occupés. Ce mode structural établi sur la base de recoupements entre spectres infrarouges d'une part, reconnaissance d'un type de surstructure pour $\text{SrAl}_2(\text{NH}_2)_8$, d'autre part, s'est trouvé confirmé par l'étude cristallographique de $\text{CaAl}_2(\text{NH}_2)_8 \cdot \text{NH}_3$. Dans ce cas, le calcium occupe effectivement un sur deux des sites du césium. L'autre position est prise par l'ammoniac. Il est à peu près certain d'ailleurs que la molécule NH_3 admet la ligne Ca-N comme axe d'ordre 3 et que les trois atomes d'hydrogène tournent autour de cet axe. Les groupements NH_3 ne sont pas équidistants des deux ions

calcium voisins. Ceci est en accord avec l'hypothèse de l'orientation du groupe ponctuel C_{3v} de NH_3 de façon à ce que l'axe C_3 coïncide avec les rangées $Ca-NH_3-Ca$.

$Rb_2Mg(NH_2)_4$ correspond à la présence de tétraèdres $[Mg(NH_2)_4]^{--}$ traduisant en cela une certaine analogie de comportement entre le magnésium et l'aluminium. Cependant, la présence de deux ions Rb^+ entraîne des modifications structurales profondes qui interdisent de pousser plus loin une étude comparative.

Dans les édifices rencontrés, il est difficile de définir clairement la coordinence de l'alcalin. Les distances alcalin-azote sont en général assez grandes et inégales. L'observation de cet environnement lâche n'est cependant pas sans intérêt.

Les renseignements sur la nature de la liaison métal-azote dans les amidométallates se déduisent du calcul des constantes de force associées aux vibrations. En fait, ce que l'on atteint de cette façon, ce n'est pas tellement la connaissance précise d'une liaison métal-azote donnée, mais bien plutôt le sens d'évolution de cette liaison dans une série de dérivés homologues.

En effet, pour une série donnée, la constante de force évolue peu d'un dérivé à l'autre établissant clairement que l'influence essentielle est celle de l'aluminium ou du magnésium qui jouent le rôle d'éléments coordinateurs centraux au sein des tétraèdres $Al(NH_2)_4^-$ ou $[Mg(NH_2)_4]^{--}$. Si l'on compare par ailleurs un plus grand nombre de séries d'amidures, il apparaît une évolution régulière de la constante de force de valence de l'ion NH_2^- en fonction de la nature de la liaison métal-azote. Pour une liaison essentiellement ionique comme dans le cas de l'amidure de césium, la constante est faible alors qu'elle est forte pour une liaison

à caractère covalent marqué. Il y a une évolution de la valeur de la constante de force en relation directe avec l'accentuation du caractère covalent. Si on rapproche par ailleurs ces résultats de ceux qui ont été obtenue pour les groupements et où k varie dans le sens $k_{\text{NH}_3} > k_{\text{NH}_2^-} > k_{\text{NH}^{2-}}$, il semble absolument logique de relier la variation de la constante de force de valence à la charge électronique de l'azote. De l'ensemble des études réalisées sur les amidures, il ressort que l'on peut classer les éléments métalliques dans un certain ordre en fonction du caractère plus ou moins covalent de la liaison métal-azote.

■■■■■■

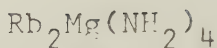
- (1) — L. PAULING.— The nature of the chemical bond Cornell University.
- (2) — W. HUME-ROTHERY.— Phil. Magn. 1953, 44, 1154.
- (3) — J.B. GOODENOUGH.— Physical Review 1960, 120, 67.
- (4) — R. FRUCHART, A. MICHEL.— C.R. Acad., Sc., 1968, 266, 1691.
- (5) — R. BREC, J. ROUXEL.— C.R. Acad. Sc., 1967, 264, 512.
- (6) — R. SCHOLDER, HEINDRICH.— Z. anorg. allg. Chem., 1939, 241, 7692.
- (7) — R. SCHOLDER.— Z. anorg. allg. Chem., 1933, 215, 355.
- (8) — TITOV.— J. Gen. Chim., 1949, 19, 458.
- (9) — IVANOV, SBORNIK.— Statei Obskehei Khim. Akad. Nauk. SSSR 1953, 1, 754.
- (10) — DERGUNOV, BERGMAN.— J. Phys. Chem. SSSR 1948, 22, 625.
- (11) — R. BREC, J. ROUXEL.— Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, 7, 2721.
- (12) — R. BREC, J. ROUXEL, A. NOVAK.— Bull. Soc. Chim. Fr. 1967; 7, 2432.
- (13) — F.W. BERGSTROM.— J. Am. Chem. Soc. 1926, 48, 2848.
- (14) — R. JUZA, H. JACOBS.— Angew. Chem. Inter. 1966, 5 (2), 247.
- (15) — R. JUZA, H. JACOBS.— Z. anorg. allg. Chem., 1969, 370, 248.
- (16) — C. FRANKLIN.— J. Am. Chem., Soc., 1905, 27, 831.
- (17) — F.W. BERGSTROM.— J. Am. Soc. 1926, 48, 284.
- (18) — Dosages complexométriques par les titriplex E. Merck Darmstadt.
- (19) — L. BRISSEAU, J. ROUXEL.— Revue de Chimie Minérale 1970, 7, 427.

- (20) — R. JUZA, H. LIEDTKE.— Z. anorg. allg. Chem. 1957, 290, 205.
- (21) — R. JUZA, MEHNE .— Z. anorg. allg. Chem. 1959, 299, 33.
- (22) — P. BOUCLIER, P. HAGENMULLER.— C.R. Acad. Sc. 1969, 268, 175.
- (23) — POUCHARD, RABARDEL, HAGENMULLER.— Brevet C.N.R.S. n° 72118.
- (24) — J. THEWLIS.— Acta Cryst. 1952, 5, 849.
- (25) — E.L. WAGNER, D.F. HORNIG.— J. Chem. Phys. 1950, 18, 296.
- (26) — K. BRODERSEN, H.J. BECKER.— Chem. Ber. 1956, 89, 1487.
- (27) — I. NAKAGAWA, R.R. PENLAND, S. MIZUSHIMA, I.S. LANE, J.V. QUAGLIANO.— 1957, 61, 384.
- (28) — S.F. MASON.— J. Phys. Chem. 1957, 61, 384.
- (29) — J.W. NIBLER, G.C. PIMENTEL.— Spectrochem. Acta 1965, 21, 877.
- (30) — P. CHEVALIER, J. ROUXEL.— C.R. Acad. Sc. 1970, 270, 1294.
- (31) — P. MOLINIÉ, R. BREC.— C.R. Acad. Sc. (sous presse).
- (32) — E.H. WIBENGA, D.W. SMITS.— Acta Cryst. 1950, 265-67.
- (33) — G. VON ELLER.— Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. 1955, 157-237.
- (34) — W.R. MARTIN, K.O. MARTIN, H.A. LEVY.— 1962 Oak Ridge National Laboratory.
- (35) — International Tables for X ray cristallography The Kynock press Birmingham.
- (36) — H.A. LEVY.— Acta Cryst. 1956, 9, 679.
- (37) — H. JACOBS.— Z. anorg. allg. Chem., 1971, 382, 197-208.
- (38) — P. BOUCLIER.— Thèse d'état.
- (39) — L. BRISSEAU-GUEMAS, M. DREW.— sous presse.
- (40) — R. BREC.— Thèse d'état.
- (41) — O. SCHMITZ-DUMONT.— Z. anorg. chem. 1948, 6, 299.
- (42) — WINSTON, ALFORD.— J. Chem. Phys. 1946, 8-15.
- (43) — H. POULET, J.P. MATHIEU.— Spectres de vibrations etsymétrie des cristaux Gordon Breach.
- (44) — O. REDLICH.— Z. physik Chem. 1935, 28, 371.

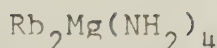
■■■■■■■■

Annexe

FACTEURS DE STRUCTURE



H	K	L	F#OBS<	F#CALC<	A	S	H	K	L	F#OBS<	F#CALC<	A	B
0	0	4	22.6930	33.9962	98.7807	0.0	1	3	16	12.0450	10.7934	-56.7199	0.0
0	0	6	30.1490	42.7467	124.2430	0.0	2	3	0	12.1240	6.3939	-33.6005	0.0
0	0	8	21.1340	22.7496	66.1216	0.0	2	3	0	8.0300	4.2375	-22.2686	0.0
0	0	10	59.1560	58.7989	170.8987	0.0	3	3	2	7.4780	6.2028	-32.5962	0.0
0	0	14	45.4300	37.2526	108.2746	0.0	3	3	4	16.9420	14.0935	-74.0623	0.0
0	0	16	44.6080	39.8436	115.8052	0.0	3	3	6	21.4540	18.7142	-98.3444	0.0
0	0	20	31.5520	33.5592	88.8203	0.0	3	3	8	9.3760	10.3563	-54.4231	0.0
0	0	2	22.4880	18.8949	-54.8889	0.0	3	3	12	8.0570	10.0183	-52.6470	0.0
0	0	2	74.4510	75.5656	-219.6313	0.0	3	3	14	7.7040	5.8247	-30.6094	0.0
0	0	4	51.6010	49.7815	-144.6899	0.0	3	3	16	7.6900	5.5277	-29.0486	0.0
0	0	6	24.3860	16.8085	-48.8539	0.0	4	3	0	12.4310	7.7597	-40.7779	0.0
0	0	8	49.5840	55.7756	-162.1115	0.0	4	3	10	7.0970	8.7951	-46.2189	0.0
0	0	12	51.4770	49.5524	-144.0238	0.0	5	3	4	8.2070	10.4465	-54.8972	0.0
0	0	14	19.7560	22.5465	-65.5313	0.0	5	3	6	14.8710	13.4195	-70.5205	0.0
0	0	18	45.5340	37.7859	-109.8245	0.0	5	3	8	7.8410	4.0525	-34.6050	0.0
0	0	2	22.7330	17.7566	-51.6096	0.0	5	3	1	16.1460	13.5501	-115.7075	0.0
0	0	4	16.1970	21.8642	63.6065	0.0	5	3	3	10.5430	10.3496	-88.3770	0.0
0	0	14	16.6750	23.8038	60.4661	0.0	5	3	5	8.0220	11.2776	-96.3020	0.0
0	0	16	18.2860	23.8701	-69.3784	0.0	5	3	7	9.6690	14.3689	-122.6990	0.0
0	0	0	64.2060	55.1626	160.3299	0.0	5	3	9	8.5920	10.6370	90.8318	0.0
0	0	2	13.3200	12.9857	37.7429	0.0	5	3	11	7.2610	5.1566	44.0329	0.0
0	0	4	54.2720	47.7235	138.7081	0.0	5	3	13	8.9230	7.8627	67.1415	0.0
0	0	6	42.0370	35.8387	104.1650	0.0	5	3	15	8.3100	9.8499	84.1104	0.0
0	0	10	42.5200	45.1243	134.0601	0.0	5	3	0	12.7600	11.1847	95.5084	0.0
0	0	14	18.8950	19.3808	56.3303	0.0	5	3	2	10.3800	7.8818	-67.3043	0.0
0	0	16	26.1300	24.4519	71.0695	0.0	5	3	4	7.7470	9.3393	-79.7506	0.0
0	0	4	21.2430	17.2012	49.9953	0.0	5	3	8	9.4850	7.3220	-62.5238	0.0
0	0	4	15.9260	17.2188	-50.0465	0.0	5	3	12	7.0100	8.2536	-70.4790	0.0
0	0	6	16.8760	23.7847	-69.1302	0.0	5	3	1	9.1890	11.3931	-97.2880	0.0
0	0	8	26.4510	25.8763	-75.2094	0.0	5	3	3	14.6580	12.1560	-103.8024	0.0
0	0	12	22.6060	24.8001	-72.0813	0.0	5	3	5	15.6240	10.9431	-93.4456	0.0
0	0	14	14.7810	19.7528	-57.4115	0.0	5	3	7	9.4850	7.3220	-62.5238	0.0
0	0	0	22.7800	28.5576	83.0025	0.0	5	3	9	7.6690	8.9321	-76.2730	0.0
0	0	1	23.3220	18.3334	-25.3322	0.0	5	3	11	7.7760	9.9251	-84.7527	0.0
0	0	2	44.8060	41.0727	56.7521	0.0	5	3	0	11.3730	8.9134	76.1130	0.0
0	0	3	21.5670	22.4398	31.0061	0.0	5	3	1	8.2670	7.3933	63.1329	0.0
0	0	4	63.4700	77.3411	-106.8658	0.0	5	3	3	11.4090	11.2158	95.7745	0.0
0	0	5	16.4290	19.2042	26.5353	0.0	5	3	5	8.3130	9.7733	83.4564	0.0
0	0	6	75.4560	88.1423	121.7903	0.0	5	3	7	7.0440	6.3890	54.5571	0.0
0	0	7	13.3570	17.6428	-24.3779	0.0	5	3	2	3.7160	6.2738	31.9254	0.0
0	0	8	41.0760	43.6504	-60.3138	0.0	5	3	4	11.9360	15.6324	-79.5481	0.0
0	0	10	22.9060	14.8728	-20.5504	0.0	5	3	6	17.4160	21.1241	107.4934	0.0
0	0	11	12.2380	13.3117	18.3933	0.0	5	3	8	16.2590	9.9286	-50.5234	0.0



1	1	12	44.4490	49.5776	68.5037	0.0
1	1	14	40.0580	35.6061	-49.1987	0.0
1	1	16	45.9310	33.7338	46.6115	0.0
1	1	18	29.4790	29.6907	-40.1960	0.0
2	1	1	19.2180	12.1582	16.7996	0.0
2	1	2	21.6539	20.3887	-28.1720	0.0
2	1	3	28.0310	26.3682	36.4341	0.0
2	1	4	15.7900	20.3623	28.1356	0.0
2	1	5	31.0490	27.1237	-37.4781	0.0
2	1	8	26.3230	29.6205	-40.9280	0.0
2	1	9	31.5510	23.1080	31.9293	0.0
2	1	10	27.4740	21.8204	30.1503	0.0
2	1	13	17.9270	15.8241	-21.8649	0.0
3	1	2	40.1620	46.0760	63.6653	0.0
3	1	3	24.7550	14.1171	-19.5062	0.0
3	1	4	77.3160	61.9414	-85.5873	0.0
3	1	6	62.7010	58.8346	81.2945	0.0
3	1	8	42.3430	35.4035	-48.9187	0.0
3	1	11	17.2050	9.5995	-13.2640	0.0
3	1	12	28.9240	27.9844	38.6673	0.0
3	1	14	36.7220	38.1698	-52.7410	0.0
3	1	16	29.9250	30.2528	41.8017	0.0
3	1	18	19.8920	19.8885	-27.4808	0.0
4	1	0	13.7840	22.3987	30.9493	0.0
4	1	1	30.7280	13.0688	18.0577	0.0
4	1	2	14.7000	16.8380	-23.2659	0.0
4	1	3	23.9750	23.0563	-31.8579	0.0
4	1	5	23.2950	11.2077	15.4862	0.0
4	1	11	25.3460	18.2769	-25.2541	0.0
5	1	2	17.4720	24.4043	33.7206	0.0
5	1	4	43.6680	48.3922	-66.8657	0.0
5	1	6	36.7920	39.4123	54.4578	0.0
5	1	7	17.5530	9.6319	13.3089	0.0
6	1	0	21.2520	16.9746	23.4547	0.0
6	1	2	31.0980	28.8793	-39.9039	0.0
6	2	6	53.0340	61.7306	-126.7614	0.0
6	2	10	72.9950	82.5735	-169.5616	0.0
6	2	14	29.7460	28.7072	-58.9491	0.0
6	2	16	41.2750	39.3046	-80.7105	0.0
1	2	1	32.5970	39.6787	-81.4788	0.0
1	2	2	12.0690	7.9885	-16.4042	0.0
1	2	3	52.9430	50.3630	-103.4185	0.0
1	2	5	46.9230	40.7974	-83.7760	0.0
1	2	7	30.3010	25.1923	-51.7315	0.0

1	5	10	8.0170	5.2096	-26.5101	0.0
1	5	12	12.0670	10.9989	55.9701	0.0
1	5	14	8.3620	8.8748	-45.1608	0.0
1	5	16	10.0270	7.9033	40.2174	0.0
1	5	18	8.4290	5.0419	-25.5564	0.0
2	5	4	8.9320	5.8084	29.5569	0.0
2	5	8	8.2250	10.2556	-52.1876	0.0
2	5	2	12.4210	7.9070	40.2361	0.0
3	5	4	16.8090	16.6551	-84.7522	0.0
3	5	6	12.1170	11.9759	60.9415	0.0
3	5	7	7.7690	2.3988	-12.2069	0.0
4	5	2	9.0700	4.9737	-25.3096	0.0
5	5	2	7.9150	10.6370	54.1281	0.0
5	5	4	11.0530	9.0555	-46.0805	0.0
5	5	6	11.7440	25.1279	119.4933	0.0
6	5	4	12.4840	13.7901	65.5774	0.0
6	6	4	22.8130	22.3056	106.0725	0.0
6	6	8	7.4890	6.1120	-29.0650	0.0
6	10	0	23.1690	22.9114	108.9532	0.0
6	12	0	8.0450	7.0619	33.5820	0.0
6	17	0	21.1100	17.2336	81.9528	0.0
6	18	0	15.8350	12.6178	-60.0029	0.0
1	6	1	20.0810	19.1526	-91.0787	0.0
1	6	3	15.2660	15.8323	-75.2889	0.0
1	6	5	12.1690	9.0194	-42.8910	0.0
1	6	7	12.6670	10.0944	-48.0030	0.0
1	6	9	14.8150	15.4765	-73.5972	0.0
1	6	11	12.1810	12.5126	-59.5026	0.0
1	6	13	8.2510	5.7296	-27.2464	0.0
1	6	15	10.3080	8.4753	-40.3037	0.0
1	6	17	18.1010	19.0824	-90.7446	0.0
2	6	4	14.5560	13.9732	-66.4483	0.0
2	6	6	22.0010	17.7201	-84.2665	0.0
2	6	10	11.8880	10.2103	-48.5542	0.0
2	6	14	13.0240	13.5670	-64.5165	0.0
2	6	16	24.9410	18.2994	87.0212	0.0
3	6	1	9.0220	7.2853	34.6446	0.0
3	6	2	13.3760	9.8551	46.8649	0.0
3	6	3	8.5110	6.5021	-30.9201	0.0
3	6	4	13.0040	10.9456	52.0509	0.0
3	6	5	12.8610	14.1113	67.1048	0.0
3	6	7	11.6780	11.4572	54.4839	0.0
3	6	9	9.8610	8.7315	41.5218	0.0



H	K	L	F3DBSK	F3CALCK	A	B
6	1	0	218.9400	146.5348	-19.3860	0.0
4	4	0	261.6699	239.1816	-31.6320	0.0
9	3	0	197.3600	191.6863	-25.3507	0.0
8	1	0	205.2500	156.6413	-20.7160	0.0
6	6	0	226.2300	218.4273	-28.8873	0.0
6	5	0	136.1800	106.9510	-14.1444	0.0
6	4	0	261.7998	227.0662	30.0298	0.0
6	3	0	276.6599	239.9164	31.7292	0.0
6	2	0	289.1499	231.4210	-30.6057	0.0
6	0	0	386.3599	310.4001	41.0508	0.0
4	6	0	270.7000	245.9674	32.5295	0.0
4	2	0	289.6199	227.6801	30.1109	0.0
4	0	0	500.4099	481.1135	-63.4956	0.0
2	6	0	195.2100	133.2408	17.6212	0.0
2	4	0	200.0700	149.1750	-19.7286	0.0
2	3	0	241.1800	239.4507	-31.6676	0.0
2	2	0	190.2100	167.0960	21.1729	0.0
2	1	0	59.3200	52.7149	6.9716	0.0
2	0	0	283.2500	219.6907	-28.9233	0.0
0	9	0	211.2300	232.8684	30.7971	0.0
0	6	0	371.7000	417.9529	-54.3490	0.0
0	4	0	321.7593	445.1721	58.8745	0.0
0	2	0	310.5698	465.8071	-61.6035	0.0
0	0	1	141.3900	142.0020	-12.6762	0.0
8	0	1	137.7700	112.8062	10.0700	0.0
8	1	1	200.4400	239.1138	-21.2559	0.0
9	3	1	176.9800	193.5742	-17.2800	0.0
8	3	1	277.8999	317.3835	28.3322	0.0
3	0	1	190.9400	212.9245	19.0073	0.0
7	4	1	130.6700	103.0260	9.6433	0.0
7	3	1	148.1300	134.2535	11.9845	0.0
7	2	1	132.9100	98.2764	-8.7729	0.0
7	1	1	158.1700	126.1937	-11.2570	0.0
7	0	1	197.8000	174.6099	15.5871	0.0
6	2	1	96.4300	110.3434	9.8501	0.0
6	1	1	110.7400	79.2846	-7.0776	0.0
5	3	1	113.0600	103.2458	9.6629	0.0
5	2	1	118.3800	93.8317	-8.8225	0.0
4	6	1	129.1400	123.0321	-10.9828	0.0
4	4	1	139.1800	123.4700	11.0227	0.0
4	3	1	253.5900	245.6346	22.0166	0.0
4	2	1	129.3800	116.4591	-10.3961	0.0
4	1	1	112.8000	76.0147	-6.7857	0.0
4	0	1	246.3500	209.9754	18.7441	0.0
6	1	0	215.4700	146.7446	-13.0472	0.0
4	2	2	159.4900	205.5387	-18.2747	0.0
9	6	2	298.9500	322.0706	28.6356	0.0
8	4	2	306.1799	324.3145	-28.8351	0.0
6	3	2	231.5200	230.9399	-20.4531	0.0
6	0	2	555.4900	530.7793	-47.1921	0.0
6	8	2	194.6700	241.3811	21.4614	0.0
6	1	2	181.2100	152.7086	13.5775	0.0
6	2	2	274.7898	313.4717	27.8711	0.0
6	6	2	141.2100	176.1597	-15.6624	0.0
4	2	2	275.3499	275.9839	24.5380	0.0
4	4	2	263.6599	383.7729	-34.6551	0.0
4	3	3	191.3700	219.4185	-14.9714	0.0
3	4	3	166.4900	146.4040	-9.9895	0.0
3	2	3	168.7300	168.4365	11.4928	0.0
3	1	3	260.8699	270.3665	18.4477	0.0
3	0	3	149.6300	141.5226	-9.6564	0.0
3	1	3	137.3400	124.8570	-8.5193	0.0
3	0	3	164.8100	128.0441	8.7367	0.0
3	6	3	216.8800	215.6596	-14.7150	0.0
3	5	3	155.9400	133.3406	-9.0981	0.0
4	4	3	274.7300	268.6387	18.3298	0.0
4	2	3	348.9700	304.4451	-20.7730	0.0
4	1	3	184.0500	142.0059	-9.6894	0.0
3	2	3	166.4800	156.0626	10.6485	0.0
3	1	3	165.9400	137.6129	9.3897	0.0
6	6	3	274.9399	286.3125	19.5358	0.0
3	3	3	133.2100	105.7894	-7.2183	0.0
2	2	3	411.0000	474.5542	32.3800	0.0
2	1	3	125.7600	98.5004	6.7209	0.0
2	0	3	377.1199	385.9504	-26.3343	0.0
2	2	3	88.9400	82.0539	-5.5987	0.0
1	1	3	120.3900	146.1412	9.9716	0.0
1	0	3	111.9800	122.4079	-8.3522	0.0
3	3	3	154.7200	121.1507	8.2664	0.0
1	0	1	134.3000	66.2278	-25.3093	0.0
0	0	0	111.0000	75.6845	-28.9233	0.0
0	0	4	67.8000	77.7193	-29.7009	0.0
0	0	4	106.2000	123.4892	-47.1921	0.0
1	0	1	90.2000	77.0941	29.4619	0.0
3	0	3	103.2000	68.9099	-26.3343	0.0
3	0	1	98.2000	107.5281	-41.0925	0.0
5	0	2	58.9000	102.2901	39.0907	0.0

6 0 2 36.4000 57.7555 19.3965 0.0

3	8	1	159.5600	196.5945	-16.6569	0.0
3	6	1	278.6599	285.3196	25.4699	0.0
3	5	1	110.0000	71.7608	6.4659	0.0
3	4	1	319.3799	309.6812	-27.6446	0.0
3	3	1	152.7600	138.8033	-12.3907	0.0
3	1	1	113.1000	95.5792	8.6858	0.0
3	0	1	409.7100	469.3274	-41.0925	0.0
2	6	1	196.0200	142.8547	12.7523	0.0
2	2	1	148.5300	89.4663	-7.9865	0.0
2	1	1	129.2400	83.7690	7.4779	0.0
2	0	1	316.9700	283.5208	-25.3693	0.0
1	6	1	180.2700	178.3870	-15.9242	0.0
1	4	1	204.4400	192.6649	17.1988	0.0
1	2	1	178.8600	194.1846	-17.3345	0.0
1	1	1	109.6500	80.2004	-7.1593	0.0
1	0	1	297.4800	335.0393	29.4619	0.0
0	5	1	103.9200	60.2591	-5.3792	0.0
0	3	1	227.5100	263.3970	-23.5129	0.0
7	5	2	146.2300	174.1221	15.4814	0.0
7	4	2	208.1700	190.4498	-16.9331	0.0
7	3	2	272.2793	299.0964	-26.5930	0.0
7	2	2	234.1300	222.5839	19.7902	0.0
7	1	2	246.6800	226.9856	20.1815	0.0
7	0	2	224.9900	199.1503	-17.6186	0.0
6	5	2	188.0400	215.6265	-19.1716	0.0
6	4	2	226.2400	225.8495	19.6360	0.0
6	3	2	145.4200	139.5695	12.4093	0.0
6	2	2	299.7798	265.1045	-23.5707	0.0
6	1	2	296.5198	249.7206	-22.2029	0.0
6	0	2	262.3499	218.1565	19.3955	0.0
5	6	2	235.7400	297.3210	-26.4351	0.0
5	4	2	275.5698	287.2732	25.5418	0.0
5	3	2	231.9300	195.9507	17.4222	0.0
5	2	2	330.4900	273.9460	-24.3568	0.0
5	1	2	221.9200	163.4763	-14.5348	0.0
5	0	2	169.8200	139.4478	-12.3984	0.0
4	4	2	230.2500	209.4030	18.5293	0.0
4	3	2	214.5500	228.6189	20.3267	0.0
4	1	2	206.5100	132.9933	-11.8250	0.0
3	0	2	158.8400	87.5719	-7.7861	0.0
3	4	2	165.4100	135.4821	-12.1348	0.0
2	3	2	143.9200	87.0481	-7.7395	0.0
2	2	2	191.8100	170.0855	15.1225	0.0
2	1	2	290.7500	291.5945	25.9260	0.0

KAl(NH₂)₄

H	K	L	F ₁ OBSC	F ₂ CALCK	PHASE	H	K	L	F ₁ OBSC	F ₂ CALCK	PHASE
0	4	0	43.86	45.35	5	2	4	2	27.90	30.37	183
1	1	0	75.30	79.23	180	3	1	2	17.74	17.69	72
1	5	0	8.87	10.51	2	3	3	2	26.97	27.73	352
1	7	0	7.77	8.48	6	4	0	2	69.94	66.82	2
2	2	0	85.22	86.86	182	4	6	2	20.82	20.63	1
2	6	0	40.44	35.31	183	5	3	2	30.33	32.21	344
3	1	0	35.21	32.06	184	6	0	2	86.15	86.00	183
3	3	0	52.23	53.58	181	6	2	2	58.98	60.00	180
4	0	0	127.23	129.66	3	7	1	2	25.65	24.64	18
4	2	0	65.49	63.80	5	8	4	2	18.96	18.85	11
4	4	0	65.17	67.28	3	10	0	2	29.11	28.87	187
4	6	0	13.29	12.83	176	10	2	2	28.99	34.03	189
5	1	0	22.15	17.28	179	5	1	2	48.00	46.88	5
5	3	0	12.62	13.89	177	5	3	3	58.32	58.99	44
5	5	0	15.15	11.12	4	0	4	3	45.10	42.07	182
6	0	0	39.37	38.46	354	0	6	3	26.74	26.66	182
6	2	0	42.77	37.68	184	1	3	3	60.86	62.67	36
6	4	0	12.64	12.19	192	1	5	3	28.17	27.19	41
6	6	0	23.27	22.69	184	2	0	3	19.26	19.05	267
7	1	0	71.73	68.45	182	2	2	3	38.08	37.99	168
7	3	0	15.33	14.50	189	2	4	3	34.60	33.42	157
8	0	0	102.24	101.00	3	3	1	3	62.82	62.38	284
8	2	0	36.49	34.21	7	3	3	3	72.00	78.93	329
8	4	0	20.87	21.91	6	3	5	3	21.64	20.11	297
9	1	0	8.93	6.54	176	4	2	3	53.45	54.62	201
9	5	0	8.27	9.39	6	4	4	3	27.67	25.46	201
11	1	0	22.70	26.66	186	5	1	3	46.37	42.56	99
12	0	0	26.64	30.03	5	5	5	3	21.85	20.18	63
0	2	1	27.60	24.50	177	6	0	3	34.00	34.13	93
0	4	1	46.40	51.69	1	6	2	3	19.29	15.85	155
0	6	1	32.96	30.94	2	6	4	3	28.07	26.58	169
1	3	1	59.56	62.19	104	7	1	3	42.28	37.80	248
1	5	1	59.57	60.66	157	7	3	3	37.88	37.84	326
2	0	1	23.40	22.76	92	7	5	3	23.98	24.05	331
2	2	1	47.01	49.55	17	8	0	3	20.81	20.86	276
2	4	1	40.08	41.97	0	8	2	3	19.91	20.30	253
2	6	1	20.58	20.64	13	8	4	3	25.95	23.42	190
3	3	1	57.76	58.01	239	9	1	3	31.27	31.05	98
3	5	1	37.03	33.24	222	9	3	3	28.13	27.14	32
4	0	1	40.27	38.34	272	10	2	3	20.93	24.32	156
4	2	1	68.33	67.38	354	11	1	4	6.62	7.88	179
4	4	1	30.20	32.49	343	1	3	4	3.16	3.64	249
5	1	1	89.92	88.11	129	2	0	4	22.14	20.02	183
5	3	1	44.88	45.10	128	4	0	4	15.24	16.46	7
5	5	1	34.79	37.01	153	6	0	4	5.94	3.99	194
6	2	1	31.29	30.50	68	8	0	4	19.53	19.30	4
6	4	1	32.45	33.43	16	10	0	4	3.94	4.49	186
6	6	1	20.61	19.31	21	7	1	4	17.06	18.50	178
7	1	1	51.36	45.61	269	5	1	4	8.42	8.28	134
7	3	1	34.53	33.08	257	3	1	4	13.41	13.37	187
7	5	1	39.47	38.66	202	1	1	4	22.01	20.03	200
8	0	1	28.85	26.34	275	0	2	4	34.05	36.63	3
8	4	1	34.15	34.57	334	2	2	4	6.82	5.61	69
9	1	1	35.38	35.30	127	4	2	4	34.24	32.84	359
9	3	1	30.81	28.91	132	6	2	4	4.77	4.84	282
9	5	1	24.60	24.85	153	8	2	4	16.71	16.94	10
10	0	1	19.53	16.27	99	3	3	4	12.33	12.65	185
10	2	1	29.97	32.55	43	2	4	4	13.43	10.96	190
10	4	1	16.79	15.03	25	4	4	4	9.03	9.08	7
11	1	1	27.26	28.76	225	6	4	4	11.05	9.24	182
11	3	1	20.03	20.82	232	6	2	4	4.77	4.84	282
12	2	1	15.06	19.23	332	4	0	5	12.92	14.51	274
0	2	2	21.39	22.74	9	6	0	5	13.25	9.57	100
0	4	2	45.34	44.57	3	10	0	5	22.53	25.16	94
0	6	2	14.23	14.81	7	1	1	5	38.93	41.73	92
2	0	2	91.46	89.30	184	3	1	5	60.87	60.34	252
5	3	5	34.35	35.69	152	5	1	5	53.64	51.00	110
7	3	5	31.69	27.53	235	7	1	5	30.44	31.54	281
0	4	5	31.49	31.99	1	9	1	5	14.83	15.36	123
2	4	5	29.85	28.84	351	2	2	5	32.19	29.56	359
4	4	5	20.12	19.28	6	4	2	5	38.76	38.23	340
6	4	5	28.76	29.62	38	6	2	5	19.58	17.78	39
8	4	5	29.56	19.89	337	8	2	5	20.30	18.75	298
1	5	5	33.15	33.81	148	10	2	5	17.93	16.96	29
3	5	5	21.95	20.09	231	1	3	5	51.54	56.89	128
7	5	5	21.33	20.44	215	3	3	5	42.57	41.88	220
0	6	5	20.34	18.15	2						

[illegible]



TABLEAU I (suite)

	K	L	F	OES	F	CALC	A	B	E
1	5	2	2	1.63	12.10	12.07	0.34	2.41	1.02
2	6	2	2	6.51	7.09	-7.06	-0.66	-0.88	-0.88
3	3	5	5	10.49	10.83	10.78	1.14	0.72	0.72
4	0	5	5	10.37	10.83	-10.78	-1.03	-0.57	-0.57
5	1	2	2	8.14	8.13	8.08	0.89	0.74	0.74
6	3	5	5	7.10	7.66	-7.62	-0.73	4.57	4.57
7	0	3	3	32.09	34.97	-34.94	-1.56	2.77	2.77
8	2	6	6	7.73	7.33	7.37	0.46	2.40	2.40
9	4	3	3	26.20	28.01	-27.98	-1.28	-2.33	-2.33
10	3	5	5	5.24	5.66	5.56	1.08	-4.14	-4.14
11	2	3	3	13.44	13.90	-13.87	-0.86	1.87	1.87
12	3	3	3	19.60	19.54	19.49	1.35	-1.42	-1.42
13	4	4	4	14.74	14.93	-14.92	-1.26	3.57	3.57
14	0	4	4	12.69	12.60	12.55	1.09	-2.93	-2.93
15	2	4	4	7.70	7.51	7.45	-0.89	-1.71	-1.71
16	3	4	4	5.52	5.75	5.70	-0.70	0.62	0.62
17	6	4	4	9.62	8.43	-8.41	-1.05	-0.49	-0.49
18	4	5	5	13.02	11.93	11.89	0.91	1.57	1.57
19	1	5	5	9.25	10.53	9.51	-0.61	-0.56	-0.56
20	5	5	5	6.52	6.31	6.29	-0.56	0.46	0.46
21	6	5	5	9.81	10.67	-10.63	-0.94	-2.58	-2.58
22	2	1	1	77.11	81.84	-81.68	-5.04	1.39	1.39
23	4	2	2	45.40	47.82	47.65	4.16	-0.06	-0.06
24	4	4	4	24.37	24.53	24.52	1.76	1.59	1.59
25	3	3	3	31.97	33.83	-33.70	-2.80	-1.32	-1.32
26	6	5	5	5.17	6.65	6.61	-0.81	0.85	0.85
27	4	4	4	12.14	13.17	-13.03	-1.57	-0.70	-0.70
28	1	3	3	5.53	6.03	6.05	-0.66	0.54	0.54
29	2	5	5	8.57	85.84	-85.76	-5.81	-3.13	-3.13
30	4	4	4	15.49	19.45	19.41	1.32	0.99	0.99
31	2	2	2	23.54	24.57	-24.47	-2.27	0.65	0.65
32	1	3	3	73.29	72.26	72.10	4.60	-0.71	-0.71
33	4	4	4	25.15	24.97	24.74	3.37	0.63	0.63
34	2	2	2	9.25	9.90	9.86	0.81	-0.63	-0.63
35	6	3	3	21.12	22.17	22.09	-1.86	2.11	2.11
36	3	3	3	13.76	14.73	-14.66	-1.46	-0.53	-0.53
37	5	3	3	7.72	42.32	-42.23	-2.84	-1.77	-1.77
38	8	2	2	65.59	38.05	37.91	-4.35	0.52	0.52
39	7	1	1	17.43	18.17	18.03	1.06	-1.46	-1.46
40	4	2	2	21.70	50.03	59.69	-3.75	-1.77	-1.77
41	5	1	1	53.72	28.72	28.56	-3.08	1.44	1.44
42	3	2	2	7.25	7.37	7.76	1.26	-1.14	-1.14
43	6	2	2	28.12	18.83	18.76	-2.17	-1.56	-1.56
44	4	4	4	18.68	16.83	16.76	-2.17	-1.56	-1.56
45	5	5	5	1.63	12.10	12.07	0.34	2.41	1.02
46	6	5	5	6.51	7.09	-7.06	-0.66	-0.88	-0.88
47	3	3	3	10.49	10.83	10.78	1.14	0.72	0.72
48	4	0	0	10.37	10.83	-10.78	-1.03	-0.57	-0.57
49	1	2	2	8.14	8.13	8.08	0.89	0.74	0.74
50	3	5	5	7.10	7.66	-7.62	-0.73	4.57	4.57
51	0	3	3	32.09	34.97	-34.94	-1.56	2.77	2.77
52	2	6	6	7.73	7.33	7.37	0.46	2.40	2.40
53	4	3	3	26.20	28.01	-27.98	-1.28	-2.33	-2.33
54	3	5	5	5.24	5.66	5.56	1.08	-4.14	-4.14
55	2	3	3	13.44	13.90	-13.87	-0.86	1.87	1.87
56	3	3	3	19.60	19.54	19.49	1.35	-1.42	-1.42
57	4	4	4	14.74	14.93	-14.92	-1.26	3.57	3.57
58	0	4	4	12.69	12.60	12.55	1.09	-2.93	-2.93
59	2	4	4	7.70	7.51	7.45	-0.89	-1.71	-1.71
60	3	4	4	5.52	5.75	5.70	-0.70	0.62	0.62
61	6	4	4	9.62	8.43	-8.41	-1.05	-0.49	-0.49
62	4	5	5	13.02	11.93	11.89	0.91	1.57	1.57
63	1	5	5	9.25	10.53	9.51	-0.61	-0.56	-0.56
64	5	5	5	6.52	6.31	6.29	-0.56	0.46	0.46
65	6	5	5	9.81	10.67	-10.63	-0.94	-2.58	-2.58
66	2	1	1	77.11	81.84	-81.68	-5.04	1.39	1.39
67	4	2	2	45.40	47.82	47.65	4.16	-0.06	-0.06
68	4	4	4	24.37	24.53	24.52	1.76	1.59	1.59
69	3	3	3	31.97	33.83	-33.70	-2.80	-1.32	-1.32
70	6	5	5	5.17	6.65	6.61	-0.81	0.85	0.85
71	4	4	4	12.14	13.17	-13.03	-1.57	-0.70	-0.70
72	1	3	3	5.53	6.03	6.05	-0.66	0.54	0.54
73	2	5	5	8.57	85.84	-85.76	-5.81	-3.13	-3.13
74	4	4	4	15.49	19.45	19.41	1.32	0.99	0.99
75	2	2	2	23.54	24.57	-24.47	-2.27	0.65	0.65
76	1	3	3	73.29	72.26	72.10	4.60	-0.71	-0.71
77	4	4	4	25.15	24.97	24.74	3.37	0.63	0.63
78	2	2	2	9.25	9.90	9.86	0.81	-0.63	-0.63
79	6	3	3	21.12	22.17	22.09	-1.86	2.11	2.11
80	3	3	3	13.76	14.73	-14.66	-1.46	-0.53	-0.53
81	5	3	3	7.72	42.32	-42.23	-2.84	-1.77	-1.77
82	8	2	2	65.59	38.05	37.91	-4.35	0.52	0.52
83	7	1	1	17.43	18.17	18.03	1.06	-1.46	-1.46
84	4	2	2	21.70	50.03	59.69	-3.75	-1.77	-1.77
85	5	1	1	53.72	28.72	28.56	-3.08	1.44	1.44
86	3	2	2	7.25	7.37	7.76	1.26	-1.14	-1.14
87	6	2	2	28.12	18.83	18.76	-2.17	-1.56	-1.56
88	4	4	4	18.68	16.83	16.76	-2.17	-1.56	-1.56
89	5	5	5	1.63	12.10	12.07	0.34	2.41	1.02
90	6	5	5	6.51	7.09	-7.06	-0.66	-0.88	-0.88
91	3	3	3	10.49	10.83	10.78	1.14	0.72	0.72
92	4	0	0	10.37	10.83	-10.78	-1.03	-0.57	-0.57
93	1	2	2	8.14	8.13	8.08	0.89	0.74	0.74
94	3	5	5	7.10	7.66	-7.62	-0.73	4.57	4.57
95	0	3	3	32.09	34.97	-34.94	-1.56	2.77	2.77
96	2	6	6	7.73	7.33	7.37	0.46	2.40	2.40
97	4	3	3	26.20	28.01	-27.98	-1.28	-2.33	-2.33
98	3	5	5	5.24	5.66	5.56	1.08	-4.14	-4.14
99	2	3	3	13.44	13.90	-13.87	-0.86	1.87	1.87
100	3	3	3	19.60	19.54	19.49	1.35	-1.42	-1.42

H=0 K=0	-11 24 23	H=1 K=10	-4 23 21	H=3 K=6	-13 14 -15	-8 54 -57	-5 20 -21	2 30 -3
2 23 28	-9 26 23	H=1 K=10	0 63 63	-11 18 -19	-4 51 -51	-12 24 -26	-3 10 7	-11 12 -14
4 37 -34	-7 14 -15		4 19 19	-11 26 25	-7 32 33	-2 49 49	-1 58 -55	9 16 18
6 135-129	-5 73 -72	-7 24 -22	10 19 -20	-9 21 19	-5 72 72	0 41 -43	-6 11 12	3 19 18
10 61 -63	-3 64 64	-1 24 27		-3 12 -12	1 53 50	2 68 68	-2 52 47	5 40 -42
12 10 12	1 53 -56	3 21 -22	H=2 K=7	-1 64 -70	3 33 33	8 39 -40	2 49 49	9 14 -15
H=0 K=1	3 15 -12			1 46 46	5 39 39		4 13 -14	H=7 K=3
	5 43 -45	H=1 K=11	-7 18 17	3 13 -14	11 13 -13	H=5 K=4	6 17 -19	
1 126-121	11 24 23	-2 17 -19	-5 30 -30	5 27 -29			8 40 -42	-12 19 -20
3 59 -55	13 12 -12	4 20 18	-1 25 -28	9 20 -15	H=4 K=4	-9 40 40	-10 13 15	H=8 K=4
5 74 -76			1 40 -44			-7 16 -18	-8 18 -20	-10 15 -17
9 37 -39	H=1 K=3	H=2 K=0	3 27 27	H=3 K=7	-8 46 -42	-3 68 -67	-7 43 -45	-2 53 51
11 32 35			5 16 -18		-6 10 -11	1 54 51	-5 43 -44	0 44 -44
13 17 19	-12 14 -15	-12 35 35	9 26 -26	-8 18 16	-4 35 -33	3 36 -37	-3 10 -10	4 55 -56
H=0 K=2	-10 37 37	-10 23 -22		-4 52 50	-2 69 68	5 13 13	-1 31 29	6 17 17
	-8 16 -17	-8 57 56	H=2 K=8	-2 20 21	0 26 27	7 36 -37	3 27 -26	0 11 -12
	-6 21 23	-4 157 150		2 58 -59	2 75 78	11 16 -17	5 29 -29	H=7 K=4
0 132-144	-4 128-119	-2 159-155	-6 16 15	4 21 -25	4 19 -20		7 12 -14	-11 25 -28
2 53 -55	-2 16 12	0 62 -64	0 15 -20	6 19 -20	6 15 -16	H=5 K=5	9 13 11	-7 29 -31
4 17 -21	0 61 -68		4 11 -12		8 49 -50			-5 34 34
6 67 64	2 85 85	H=2 K=1		H=3 K=8		-4 46 46	H=6 K=4	-1 59 55
8 31 30	6 74 74		H=2 K=11		H=4 K=5	-2 20 23		-7 44 -48
10 53 53	8 24 -25	-13 36 -36		-9 37 -34		0 9 -13	-10 19 19	1 17 15
H=0 K=3	12 31 -31	-7 61 59	1 17 16	-5 15 -15	-9 23 23	2 38 -41	-6 14 14	3 20 -21
		-5 16 16		-3 46 46	-7 41 -42	6 23 -23	-4 46 -47	5 34 34
	H=1 K=4	-3 88 90	H=3 K=1	1 41 -44	-5 10 -14		-2 15 20	9 23 23
1 52 -50		-1 64 -63		3 11 13	-3 61 -61	H=5 K=6	0 20 -20	
3 59 -57	-13 14 14	3 34 37	-10 10 -12	5 10 -11	-1 32 34		2 10 -10	H=7 K=5
5 69 69	-9 47 44	5 11 -12	-8 19 19	7 34 32	3 54 -57	-7 11 -12	4 44 -47	
7 44 44	-7 13 -13	7 72 76	-6 54 -55		7 26 -26	-5 11 -12	6 29 31	-10 11 -14
9 14 9	-5 42 41	13 35 -39	-4 54 53	H=3 K=9	9 17 17	-3 24 24	8 17 16	-6 21 -23
11 14 -14	-3 66 -65		-2 23 21			-1 39 41	10 23 23	0 21 20
13 11 -13	-1 14 17	H=2 K=2	0 27 28	-8 17 -15	H=4 K=6	1 17 -18		4 20 20
	1 92 90		2 126-116	-4 11 -11		9 24 23	H=6 K=5	
H=0 K=4	3 29 -30	-12 16 -17	4 39 43	-4 29 -31	-12 17 14			H=7 K=6
	5 29 30	-8 51 -50	8 19 21	-2 11 13	-8 23 23	H=5 K=7	-11 19 -20	
0 58 -62	7 46 -46	-4 29 -29	10 17 -20	0 16 -14	4 28 29		-9 16 16	-5 17 -18
2 74 72	11 31 -31	-2 73 68		2 17 18	-2 34 -36	-6 23 -22	-5 51 51	-3 25 -25
4 14 14		0 80 78	H=3 K=2	6 32 29	2 46 -45	-4 16 -18	-3 25 -26	-1 18 -19
8 58 -59	H=1 K=5	2 103 99		4 17 17	4 17 17	-2 30 -32	-1 12 13	3 18 19
H=0 K=5	-12 11 -13	6 29 -30	-7 39 38	-3 25 -26	H=4 K=7	0 16 19	1 32 29	H=7 K=7
	-8 30 26	8 56 -59	-5 79 -76	1 13 12		4 29 31	5 35 36	-8 23 23
1 62 61	-6 18 17	10 11 -15	-3 13 -13	5 11 11		8 12 12		-4 16 17
3 11 -16	-4 30 29		-1 46 46		-9 6 -6		H=6 K=6	2 20 -22
7 53 -54	-2 23 23	H=2 K=3	1 93 -89		-7 32 30	H=5 K=8		6 15 -16
9 14 12	2 48 -49		3 95 95	H=3 K=11	-5 15 -16		-10 18 -18	
H=0 K=6	4 26 -28	-13 27 29	9 33 -34		-3 26 27	-7 26 24	-8 13 14	H=7 K=8
	6 21 -21	-11 19 18	13 13 -13	-4 11 11	-1 26 -29	-5 27 -27	-6 17 -18	H=9 K=1
	12 14 13	-7 75 -74			1 16 -16	-1 35 -40	4 19 20	H=10 K=1
2 44 -45		-5 56 -55	H=3 K=3	H=4 K=0	3 25 25	-2 12 -15	1 26 -24	
4 29 31	H=1 K=6	-1 43 42			5 21 -22	5 25 -24	3 18 16	
6 10 -9		3 56 -55	-12 21 -19	-14 23 -23	7 20 19		4 19 20	
8 29 28	-11 27 -27	5 34 -35	-10 17 17	-10 62 -65		H=5 K=9	6 18 -19	H=7 K=9
12 13 12	-9 31 -31	9 12 11	-8 24 -24	-8 27 25	H=4 K=8			
H=0 K=7	-5 16 15		-6 73 74	-6 37 -37		-6 32 29	H=6 K=7	-4 21 -21
	-3 17 16	H=2 K=4	-4 37 -41	-4 84 82	-6 14 13	-2 12 13		2 26 25
1 11 -12	-1 17 21		-2 27 28	-2 46 -45		4 34 33	-9 20 -19	H=9 K=2
3 44 46	1 31 -31	-10 41 40	0 51 -55	0 143 135	H=4 K=9		-7 13 11	H=8 K=0
5 28 -29	7 10 11	-8 19 18	2 63 71			H=5 K=10	-5 28 -29	-9 20 -21
7 23 23	9 12 12	-6 37 37	4 67 -69	H=4 K=1	-3 11 10		-1 23 -24	-3 28 29
H=0 K=8	11 11 12	-4 61 -58	8 29 -31			-5 23 21	1 42 -44	-10 27 -29
		0 89 -94	10 29 30	-13 16 17	H=5 K=1	-1 16 16	7 15 15	-8 25 25
H=1 K=7	2 30 -32	4 21 -22	H=3 K=4	-11 28 30		3 12 -12		-6 49 -53
0 24 28	-6 40 -38	6 82 84		-9 50 -52	-10 15 -20		H=6 K=8	-4 37 39
2 17 17	-2 25 -27	8 12 12	-11 35 -35	-7 38 -40	-8 43 43			-2 14 15
4 26 -27	0 16 19	12 12 -12	-7 40 -41	-3 32 32	-2 53 -58	-12 49 49		0 81 85
H=0 K=11	2 11 12		-5 44 43	1 93 -88	0 50 46		H=6 K=9	H=8 K=1
	4 38 40	H=2 K=5	-3 18 -20	5 43 -45	2 38 -40	-8 43 46		-10 14 14
3 24 -22			-1 82 83	9 16 -19	6 16 -18	-6 37 -35	-11 13 14	-8 26 -27
5 12 9		H=1 K=8	-11 29 -29	1 15 19	11 21 23	-4 50 52	-3 11 11	-4 27 -29
			-9 33 30	3 37 -38		-2 119-119	3 12 8	-2 33 38
	-7 34 30	-7 15 16	5 43 44	H=4 K=2	H=5 K=2	0 49 -49		-5 69 -73
H=1 K=1	-5 27 -27	-5 69 66	7 10 -12				H=7 K=1	2 27 27
	-1 38 -48	-3 31 -31	9 33 35	-10 31 32	-9 53 -55			6 29 28
-12 14 14	3 28 33	-1 19 23		-6 28 28	-7 19 19	-12 13 12		2 11
-10 25 -27	5 24 -25	1 50 54	H=3 K=5	-4 20 -21	-5 28 24	-8 15 15	H=9 K=4	
-6 25 -28	9 29 -28	5 48 48		-2 21 -17	-3 63 59			H=11 K=1
-2 23 -20		7 23 -24	-12 20 17	0 100 -95	-1 46 -44	-2 42 -41		
0 54 54	H=1 K=9	9 11 11	-6 19 -20	2 36 -35	1 43 -44	-1 48 -46	-10 26 27	
2 52 -47		11 13 -14	-4 36 -35	4 18 -19	3 13 12	1 55 54	4 35 -36	
4 20 20	-8 12 -12		-2 63 -65	6 49 51	7 38 40	3 90 89	6 13 -15	H=12 K=1
6 59 -64	-6 31 29	H=2 K=6	0 19 24	8 28 30	9 23 -24	5 11 -14		
8 14 16	-4 13 13		2 61 63	10 27 28		7 11 11	H=7 K=2	H=9 K=5
12 17 19	-2 24 27	-10 21 -22	4 41 42		H=5 K=3	9 23 -23		-4 43
	0 15 -18	-8 11 8	10 12 -13	H=4 K=3				
H=1 K=2	4 35 -38	-6 34 -34			-10 23 24	H=6 K=2	-11 15 16	
							-7 33 35	H=8 K=3

